

**ЎЗБЕКСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ЖОҚАРЫ ҲӘМ ОРТА
АРНАЎЛЫ БИЛИМЛЕНДИРИЎ МИНИСТРЛИГИ**

ҚАРАҚАЛПАҚ МӘМЛЕКЕТЛИК УНИВЕРСИТЕТИ

ХИМИЯ-ТЕХНОЛОГИЯ

ФАКУЛЬТЕТИ

Физикалық хәм коллоидлық химия кафедрасы

КОЛЛОИД ХИМИЯ

пәнинен

ЛЕКЦИЯ ТЕКСТЛЕРИ

Ислеп шыққан:

доц. Б.Нурымбетов

Нөкис- 2018

Мазмуны

- Лекция 1 Коллоид системалар хэм олардың ұазыйпалары
- Лекция 2 Коллоид системаларды алыў хэм тазалаў усыллары
- Лекция 3 Коллоид системалардың оптикалық хэм молекуляр-кинетикалық қәсийетлери.
- Лекция 4 Коллоид еритпелердің молекуляр-кинетик қәсийетлери
- Лекция 5 Сырт қубылыслар
- Лекция 6 Өз-ара тойынған суйықлықлар арасындағы сырт керимлик Г.Н.Антонов қағыйдасы
- Лекция 7 Хөллениў ыссылығы
- Лекция 8 Қатты дене-газ шегерасындағы адсорбция
- Лекция 9 Адсорбция ҳаққында теориялар
- Лекция 10 Еки суйықлық шегарасында болатуғын адсорбция
- Лекция 11 Сырт-актив затлар
- Лекция 12 Коллоид системалардың электр қәсийетлери
- Лекция 13 Қос электр қабаттың дүзилиси ҳаққында теориялар
- Лекция 14 Электр-кинетик потенциал, электрофорез хэм электроосмос
- Лекция 15 Лиофоб золлердің турақлылығы хэм коагуляциясы
- Лекция 16 Коллоидлардың турақлылығы хэм коагуляциясы ҳаққында физик теориялар.
- Лекция 17 Дисперс системалардың структура-механик қәсийетлери хэм еритпедеструктуралар пайда болыўы
- Лекция 18 Материалдың структура-механикалық қәсийетлерин басқарыў

Аннотация

Хәзирги заман коллоид химиясының тийкарғы мәселелерин шешиўде, коллоид – химиялық ызыамлықларды үйренип, қәниге көз алдында дисперс системалар ҳаққында түсиниклер келеди. Коллоид химия курсы дисперс системалар ҳәм сырт қабатда жүзеге келетуғын хәдийселердиң физикалық-химиясына тийисли пән болып, студентлерди затлардың дисперс системалардағы сыртқы қәсийетлериниң өзине тән ызыамлары ҳаққындағы тәлиймат пенен таныстырады.

Пәнди оқытыўдан мақсет – студентлерде дисперс фазалардың қандай пайда болғанлығы, олардиң турақлылығы ҳәм басқада қәсийетлери болса, екинши тәрәптен өз тәбияты ҳәм физикалық жағдайы менен бир – биринен парк қылыўшы фазаларара сырт жүзелерде пайда болатуғын механикалық ҳәм электрлик қәсийетлерине ийе болған сыртларды гетероген структуралердиң раўажланыў түсиниклеринен билим ҳәм көнликпе пайда етиў.

Пәнниң ўазыйпасы – студентлерге коллоид химияның теориялық ызыамларынан хәр түрли мәселелерди шешиўде шеберлик пенен пайдаланыў қәбилетин раўажландырыў, заттың коллоид жағдайы ҳәм коллоид еритпелердиң алыныўы, молекуляр – кинетикалық қәсийетлерине тийисли ызыамлықлар, дисперс системалардыдың сыртқы қәсийетлери, қос электр қабатының дүзилиси ҳәм ызыамлықлары, дисперс системалердиң турақлылығы, микрогетероген системалар ҳәм олардиң әҳмийетин терең үйретиўден ибарат.

1-лекция. Коллоид системалар ҳам олардың ұазыйпасы.

Жоба:

1. Коллоид системалар ҳаққында түсиник.
 2. Гетерогенлик ҳам дисперслик өлшеми.
 3. Коллоид системалардың классификациясы.
 4. Коллоид химияның раўажланыў тарийхы ҳам өзбек алымларының қосқан үлеси.
- Коллоид химияның әҳмийети.

Дүзиўши

1. Коллоид химия - ғәрезсиз пән болып, бир қатар өзгешеликлери тәрәпинен бир-бирине уасат түрли түрдеги системаларды тексереди.

Коллоид химияны дисперс системалар ҳам сырт ҳәдийселериниң физик-химиясы деп қараў мүмкин. Қысқасы, коллоид химия-сырт ҳәдийсе, дисперс система ҳам олардың физик, химиялық ҳам механикалық қәсийетлери ҳаққындағы пән. Коллоид химияда тексерилетуғын объектлер проф. Н. П. Песков тәрәпинен 1930 жылларда тәрипленген еки белги менен характерленеди. Олардан бири дисперслик ҳам екиншиси гетерогенлик.

Базы бир заттың майда бөлекшелери басқа зат ишинде тарқалыўынан пайда болған система дисперс система делинеди (дисперс сөзи латынша *dispergere*, яғный тарқалмақ бөлек-бөлек болып кетиў сөзинен келип шыққан). Тарқалған зат дисперс фаза, екинши зат дисперсион орталық деп аталады.

Хәр қайсы дисперс фаза қатты, суйық ҳам газ тәризли агрегат ҳалларында болыўы мүмкин. Соның ушын дисперс системалардың түрлери жүдә көп. Капилляр-геўек затлар ҳам дисперс системалар түрине киреди. Дисперс системалар тәбиятта жүдә көп тарқалған, олар техникада хәр түрли процессларда кең қолланылады. Қоршаған орталықта бар болған материаллар- топырақ, ағаш, тәбий суў, хәр түрли азық-аўқат өнимлери, резина, бояў ҳам басқалардың хәммеси дисперс системаларға мысал бола алады.

Дисперс системаларда дисперс фаза бөлекшелери үлкен сыртқы (бетке) ийе болғанлығы себепли сыртындағы атом ҳам молекулалар бөлек-бөлек ҳалатында болады.

Көбинше коллоид еритпелердиң сырт қабаты оның ишки қабатынан қурамы жағынанда парк қылады. Хәқыйқатында да хәр қандай дисперс системада үш фаза: дисперс фаза, дисперс орталық ҳам сырт фаза бар. Усыған байланыслы коллоид химияда әҳмийетли үш муамманы қарап өтиўге туўра келеди, булар: 1. Сыртта пайда болатуғын хәдийселерди ҳам сырт қабатларды үйрениў; 2. Дисперс системалардың сырт фазаға байланыслы қәсийетлерин үйрениў; 3. Дисперс системалардың бар екенлигин (мавжудлигин) үйрениўден ибарат.

1. Гетерогенлик ҳам дисперслик өлшеми.

«Коллоид химия» пәниниң изертлейтуғын объектлери еки белги менен характерленеди: гетерогенлиги ҳам дисперслиги.

Гетерогенлик системада фазаларара бөлиў бети бар, яғный система гетероген екенлигин көрсетеди. Гетерогенлик – фазаларара бөлиў бетинде компенсацияланбаған күштиң болыў шәрти болып есапланады. Бул күш фазалараралық бет керимлик шамасы менен характерленеди. Фазаларара бет керимлилик кемийген сайын еки фазаның өз – ара хәрәкетлесийи күшейеди.

Бет керимлиликтиң бет жүзесине көбеймеси беттиң еркин энергиясына G_s тең болады:

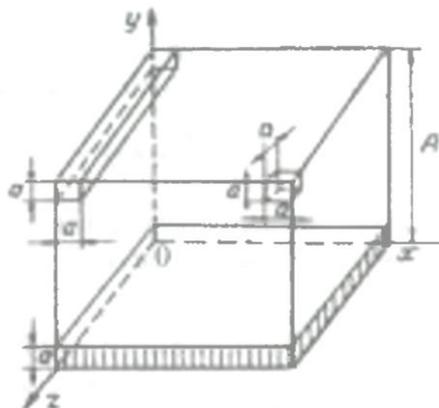
$$G_s = \sigma \cdot S \quad (1.1)$$

бунда, σ - бет керимлилик, Дж/м², S - бет жүзеси, м².

Коллоид химия фазалараралық бөлиў бетинде жүретуғын процесслерди изертлейди. Демек, гетерогенлик коллоид химияның изертлейтуғын объектлериниң тийкарғы белгиси болып есапланады.

Дисперслик – денениң кеңисликтеги (үш бағыттағы) өлшеми менен анықланады. Зат хәр түрли формада: шар, цилиндр, төрт мүйешлилик, көбинесе туўры емес (неправильный) формада болыўы мүмкин. Хәр түрли дисперсиялардың дүзилийин

денениң өлшемин үш бағытта өзгерте отырып қараў мүмкін болады. Мысалы, денениң өлшеми бир бағытта –OУ бойлап (1.1 сүўрет) кемийгенде қалыңлығы a –ға тең болған қабырға пайда болады. Қабырға қалыңлығы менен характерленеди.



Бұрыс

1.1 – сүўрет. Денениң өлшеминиң кеңілікте үш бағытта өзгеріуіне байланысly формасы.

Денениң өлшеми еки бағытта (OУ хэм OХ көшери бойлап) киширейгенде түтикше (жип) пайда болады. Түтикше өзиниң диаметри арқалы характерленеди. Ал денениң өлшеми үш бағытта киширейгенде (OУ, OZ хэм OХ көшери бойлап) онда майда бөлекше пайда болады. Майда бөлекшелер формасына қарай диаметри (шар формадағы бөлекшелер) ямаса қабырғасының узынлығы (куб, параллелипед тәризли бөлекшелер) арқалы характерленеди.

Дисперслик – майдалық дәрежеси. Дисперслик денениң өлшеміне (a) кері шама:

$$D = 1/a \quad (1.2)$$

Дисперс системаның турақлылығы дисперс фаза хэм дисперсион орталық бөлекшелериниң үлкен кишилик (дисперслик) дәрежесине байланысly болады. Барлық дисперс системалар бөлекшелердиң үлкен кишилигине қарап үш классқа бөлинеди: 1. Дағал дисперс системалар (суспензия, эмульция хэм көбиклер); бул системаларда дисперс фаза бөлекшелериниң өлшеми 100 нм ден артық болады; 2. Коллоид системалар; буларда дисперс фаза бөлекшелериниң өлшеми 1нм ден 100нм ге шекем болады; 3. Хәқыйқыи еритпелер; дисперс фаза бөлекшелериниң өлшеми 1нм ден киши болады.

Коллоид системалардың гетерогенлиги бул системадағы бөлекшелер арасында шегера сырты, сырт қабаты бар екенлигинде; коллоид бөлекшелерди эпийұайы микроскопта көрип болмайды, себеби зат коллоид системаларда жүдә киши бөлекшелерге шекем майдаланған ҳалда болады. Оларды арнаұлы оптик әсбапларда көриу мүмкин. Коллоид бөлекшелер фильтр қағаз тесиклеринен өтип кетеди, бирақ өсимлик ямаса хайұан организмдеги мембраналардан өтпейди. Коллоид системаның дисперс фазалары дисперсион орталықтан белгили бир сыртлар менен ажыралған ғәрезсиз фазаны пайда етеди. Соның ушын коллоид системалар микрогетероген хәтте ультрамикрогоетероген системалар деп қаралады.

Көпшилик илимпазлар коллоид еритпелерди үйрениу нәтийжесинде коллоид еритпелер әдетте хәқыйқыи еритпелерге усайды, бирақ олардан тек өз бөлекшелери өлшеминиң үлкен болыуы менен ажыралады, деген жуумақ шығарды. Соны ушын үлкен молекуляр массаға ийе болған жоқары молекуляр полимер затлардың хәқыйқыи еритпелеринде коллоид системалар менен бирге үйрениу макул деп табылған.

Солай етип, коллоид химияның ұазыйпасы жоқары дисперсликке ийе болған гетероген системаларды, бул системалардағы сырт хәдийселерди хэм жоқары молекуляр системаларды үйрениуден ибарат. Дағал дисперс системаларда коллоид химияда

үйренетуғын объектлер қатарына киреди.

2. Коллоид системалардың классификациясы.

Коллоид химияда да системаларды классларға бөліуге коллоид системалардың бирнеше белгилери тийкар етип алынды. Барлық коллоид системалар: а) дисперс фаза бөлекшелериниң үлкен кишилигине (дисперслик дәрежесине) қарап; б) дисперс системалардың агрегат халатына қарап; в) дисперс фаза хәм дисперсион орталық арасындағы пайда болған өз-ара тәсирлерге қарап бир неше классларға бөлинеди. Дисперс фаза бөлекшелериниң үлкен кишилигине қарап дисперс системалар дағал дисперс, орташа хәм жоқары дисперс системаларға бөлинеди.

1-таблица

Дисперс системалардың бөлекшелер өлшеміне қарап классификациясы.

Дисперс системасының аты	Дисперс фаза бөлекшелериниң өлшемі, нм ($1\text{нм}=1*10^{-9}\text{м}$)
Дағал дисперс системалар (суспензия хәм эмульциялар)	10^3
Орташа дисперс системалар (түтин, майда шаң тәризли зат)	10^2-10^3
Жоқары дисперс системалар	$1-10^2$

Дисперс фаза хәм дисперсион орталықтың агрегат халатына қарап дисперс системалар [9 түрлі](#) типте болыуы мүмкин:

1. Г-Г
2. Г-С
3. Г-Қ
4. С-Г
5. С-С
6. С-Қ
7. Қ-Г
8. Қ-С
9. Қ-Қ

Бунда Г-газ халатындағы зат; С-суйық зат; Қ-қатты зат. Биринши орынға дисперсион орталық, екінши орынға болса дисперс фаза қойылған.

Бул системалардың бириншиси яғный Г - Г тек гомоген система болады, себеби газге газ қосылса олар ортасында (әдеттеги жағдайда) хеш қандай шегера сырты пайда болмайды. Сол себепли ол коллоид системалар есабына кирмейди. Қалған системаларлардың хәр бири гомоген хәм гетероген халда болыуы мүмкин. Бирақта хәзирги заман түсиниклери тийкарынан қарағанда Г-Г системаны дисперс системалар дизиминен қалдырыуға болмайды.

Әдетте жоқары дисперсликке ийе болған коллоид еритпе золь деп аталады. Мысалы: гүмистиң коллоид еритпеси-гүмис золи, темир (III)-гидроксидиниң коллоид еритпеси темир (III)-гидроксид золи деп аталады.

Золларды атауда дисперсион орталықты пайда етиуши заттың тәбияты тийкар етип алынады; дисперсион орталығы суу болған золь-гидрозоль, дисперсион орталық органик заттан ибарат болған золь-органозоль делинеди (хусусан алказоль, бензозоль, т.б. ушырап турады).

Егер дисперсион орталық газ болса бундай золь аэрозоль деп аталады. Думан хәм түтин аэрозолларға киреди.

Суйық дисперсион орталыққа ийе болған золлар лиозоллар деп аталады (грекше лиос-суйықлық сөзинен келип шыққан).

Суйықлықтың суйықлықтағы дағал дисперс системасы эмульция, қатты денениң суйықлықтағы дағал дисперс системасы суспензия делинеди.

Енди үшінши классификацияны қарап көрейик. Дисперс фаза бөлекшелери менен дисперсион орталық бөлекшелери арасындағы байланысқа қарап коллоид системалар лиофоб хәм лиофиль коллоидлар деген еки группаға бөлинеди (бул терминлер грекше «лио»-еритемен, «фобос»-қорқыныш хәм «филео»-жақсы көремен сөзлеринен алынған). Егер дисперсион орталық суу болса, лиофоб, лиофиль сөзлери орнында гидрофоб хәм гидрофил сөзлери қолланылады.

Леофоб коллоидларда дисперс фаза дисперсион орталық пенен күшли

байланыспайды; сол себепли лиофоб золлардың бөлекшелери айырым молекулалардан ибарат болмай, бәлки бир қанша молекулалардың агрегатын дүзеди.

Лиофоб коллоидларға алтын, гүмис, платина, күкирт золлары; металл сульфидлериниң гидрозоллары хәм соған усағанлары киреди.

Лиофил коллоидларда дисперс фаза бөлекшелери дисперсион орталық бөлекшелери менен күшли байланысады хәм сол суйықлықта ғәрезсиз яғный үшінши фазаның қатнасысыз ерий алады. Лиофил коллоидларға белок, желатина, пепсин хәм молекуляр массалары жүдә жоқары болған жоқары молекулалы затлардың еритипелери киреди.

«Лиофоб», «лиофиль», «гидрофоб», «гидрофиль» терминлери дисперс фаза хәм дисперсион орталық бөлекшелери арасындағы байланысларды характерлеу ушын қолланылмақта.

Көпшилик илимпазлар коллоид системаларды төмендегише үш классқа бөлиўди усыныс етеди:

1. Хәқыйқый коллоидлар (металлардың гидрозоллары, металл сульфидлериниң гидрозоллары х.т.б.)
2. Дағал дисперс системалар (эмульция, суспензиялар) хәм коллоид дисперс системалар (аэрозоллар, ярым коллоидлер х.т.б.)
3. Жоқары молекулалы бирикпелер хәм олардың еритпелери (белоклар, полисахаридлер, каучуклер, полиамидлер х.т.б.).

4. Коллоид химияның раўажланыў тарийхы хәм оған өзбек алымларының қосқан үлеси.

Коллоидлар хәққындағы әмелий мағлыұматлар дерлик Аристотель (Арасту) хәм алхимиклердиң жұмысларында ушырасады. Әйемги дәўирлерде коллоид-химиялық процесслер Қытайда, Индияда, Египетте, Римде, Орта-Азияда, ертедеги рус мәмлкетинде, тери ийлеу, матоларды бояу хәм басқа жұмысларда қолланып келген.

Дәслеп коллоид химияға тийкар салған адам англичан илимпазы Т.Грэм есапланады. 1861-жылы Т.Грэм затлардың пергамент қағаз арқалы суўға өтиу (диффузияланыу) қублысын тексерип, кристалл затлардың (ас дузы, қант) еритпелериниң жақсы диффузияланатуғынын хәм алюминий гидрооксид, цинк гидрооксид хәм басқа да металлардың гидрооксидлери желим, альбумин, желатина, крахмал усаған затларды жүдә төмен диффузияланатуғынын анықланды. Грэм еритпелери жақсы диффузияланған затларды кристаллоидлар деп, жаман (төмен) диффузияланған хәм кристалл дүзилiske ийе болмаған затларды коллоидлар деп атады (коллоид сөзи грекше «колло», яғный желим сөзинен алынған); Грэмниң пикиринше кристаллоидлар суўда еригенде хәқыйқый еритпелер, ал коллоидлар еригенде коллоид еритпелер пайда болады. Грэм коллоид еритпелерди алыу хәм тазалау усылларын ислепп шықты. Оның айырым усылларынан хәзирги ўақытларда да пайдаланылмақта. Грэм пикирине қарағанда кристаллоидлар коллоидлардан үлкен парықланады. Бирақ 1868-жылы Борщов И.Г. коллоид затлар кристалл халда да болыуын тәрийплеп берди. Кейин ала рус илимпазы П.П.Веймарн Грэмниң пикирлери тар мағанада екенлигин түсиндиреди: ол коллоид халатта 200 ден артық зат таярлап, хәр кандай зат жағдайға қарап коллоид халдада кристаллоид халдада болыуы мүмкинлигин көрсетти.

Солай етип хәр кандай зат айрым жағдайда коллоид еритпе, айрым жағдайда болса хәқыйқый еритпе пайда етиу мүмкин. Мысалы ас дузы суўда еригенде хәқыйқый еритпе пайда етеди; сабын суўда еригенде коллоид еритпе пайда болады, ал сабынды спиртте еритип, оның хәқыйқый еритпесин пайда етиуи мүмкин. Демек коллоид халат материяның өзине тән айрықша халаты болып есапланады.

Коллоид химияның раўажланыуында рус илимпазларының да роли үлкен болды. Мысалы М.В.Ломоносов жибик үстинде жұмыс алып барды (1762-ж). Ол алтынның

коллоид еритпесинен пайдаланып реңли шийшелер таярлады. 1797 жылы Мусин-Пушкин сынап металлының коллоид еритпесин таярлады. Сабанов 1889 жылы коллоид еритпелердің музлау температураларын өлшеу тийкарында коллоид бөлешелерин «молекуляр» массаларын анықлады. 1908 жылы рус алымы Ф.Ф.Рейс ылай суспензияларының электр қасиетлерин тексерди.

1906-1908 жыллары Смолуховский хәм Эйнштейн коллоид системалардағы Браун қозғалысы хәм диффузия теориясын үйретип коллоид химияны назарий тәрәптен байытты.

Д.И.Менделеев коллоид химияны тәбият хәккындағы билимлердің жоқары келешекке ийе болған жаңа тарауы деп қарады. Ол өзинің «химия тийкарлары» деген китабының биринши басылыуында (1871ж.) «коллоид химия мәселелери физика хәм химияның барлық тараулары ушын жетекши хәм құдиретли әхмийет көрсетиуи гүмансыз» деп жазған.

Әсиресе октябрь революциясынан кейин СССР да коллоид химия кең көлемде рауажланды.

Проф. Н.П. Песков коллоид системалардың турақлылық теориясын усинды академик П.А. Ребиндер хәм оның шәкиртлери коллоид дисперс хәм дағал дисперс системаларда болатуғын адсорбция кубылысларын, сондай-ақ олардың структура-механик қасиетлерин үйренди.

Өзбекистанда да коллоид химия кең көлемде хәм пәтли рауажланбақта. К.С. Ахмедов басшылығында көплеп кадрлар таярланды.

Қарақалпақстанда да көп кадрлар жетилиспекте.

Коллоид химияның әхмийети.

Коллоид химия турмыста хәм техникада ушырасатуғын хәр түрли процесслерди хәм объектлерди үйрениуде үлкен әхмийетке ийе. Коллоид химия методларынан көпилик санаат тарауларында әсиресе азық-ауқат, кон. санааты, тоқымашылық, резина, жасалма талшық, пластик массалар, партлаушы затлар, пармацевтика, анилин-бояу, нефть қазып шығару, металлургия санаатында хәм басқаларда көп пайдаланады.

Коллоид химия химиялық технологияда үлкен роль ойнайды.

Шийки зат хәм аралық өнимлерди майдалау, байытуу, тындыруу хәм филтрлеу, конденсация, кристалланыу хәм улыума жаңа фазалардың пайда болуы- бул процесслердің хәммеси дисперс системаларда пайда болады хәм оларға коллоид химия курсинде үйренилетуғын хәллену, адсорбция, седиментация, коагуляция усаған кубылыслар үлкен роль ойнайды.

Топырақты үйрениу хәм дийханшылықта да коллоидлар үлкен роль ойнайды. Академик Гедроиц тәлийматы бойынша топрақтың физико-химиялық қасиетлери менен оның хасылдарлығы арасында жүдә жақсы байланыс бар. Академик К.С.Ахмедов тәрәпинен усынылған К-4 препаратларда топырақтың коллоид-химиялық қасиетлерин жақсылыуда үлкен әхмийетке ийе. Коллоид системалар санаата да көп ушырасады. Цемент, әйнек хәм бояулардың сапасы олардың дисперслик дәрежесине, дисперс фазаның суу менен өз-ара тәсирлесуине хәм басқа коллоид химия усылларына байланыслы х.т.б.

Қадағалау сораулары

1. Коллоид системалар қатарына нелер киреди?
2. Коллоид химияның мазмуны, мақсети хәм әхмийети нелерден ибарат? Коллоид системаларға мысаллар келтириң.
3. Дисперс системалар қандай принциплер тийкарында классларға бөлинеди? Жоқары дисперс системаны қандай түсиниу керек.
4. Золь, дисперс фаза, дисперсион орталық, лиофиллик, лифоблик, түсниклерине

анықлама берің?

Таяныш сөзлер.

Коллоид системалар, гетерогенлик, дисперслик, өлшем, коллоид системалар классификациясы, дисперс фаза, дисперсион орталық, золь, газ, сұйық, қатты заттар, агрегат халат т.б.

Әдебиеттер.

1. Нурымбетов Б. Лекция тексти.
2. Ахмедов К.С., Рахимов Х.Р. Коллоид химия Т. 1992ж.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии, М.1985 г.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии, 1989 г.

Лекция 2. Коллоид системаларды алығу хәм тазалағу усуллары.

Реже:

1. Коллоид еритпелер пайда етиғу усуллары
2. Металларды электр жәрдемінде “шаңландырығу” усулы.
3. Ультрасес жәрдемінде “Шанлатығу” усулы
4. Конденсация усулы
5. Полимерленіғу хәм поликонденсатланығу усуллары
6. Коллоид еритпелерди таярлағу

Коллоид еритпелер пайда етиғу усуллары

Коллоид еритпелер пайда етиғу усуллары бир-бирине қарама-қарсы еки принципке тийкарланған. Бул принциптерден бири ирирек бөлшеклерди майдалағудан, екиншиси молекула ямаса ионлардан ирирек бөлшекшелер пайда етиғу (агрегатлағу)дан ибарат. Биринши түрдеги усуллар диспергация, екиншилери конденсация усуллары делинеди.

Коллоид системаларда дисперс фаза бөлшекшелериниң өлшемлери 1нм ден 100нм ге шекем болығу керек. Бөлшекшелердиң өлшеми эне сондай болған сұйық коллоид системаны диспергация жолы менен пайда етиғудиң еки шәрти бар-бириншиден дисперс фаза заты сол дисперсион орталықта мүмкин болғанынша аз ерийтуғын болығу керек, екиншиден системада дисперс фаза хәм дисперсион орталықтан тысқары және үшінши зат болығу керек, бул зат коллоид бөлшекшелер сыртына жутылып дисперс фаза менен дисперсион орталық бөлшекшелери ортасында беккем байланысты келтирип шығарады. Коллоид еритпелерди турақлы ететуғын затлар стабилизаторлар делинеди.

Диспергация улында коллоид еритпелер пайда етиғу ушын қатты дене стабилизатор менен бирге ун (қоқым) етип майдаланады ямаса электр зарядлы ультрасес жәрдеми менен сұйықлық ишинде унталады.

Қатты денени коллоид бөлшекшелер өлшемінде майдалағу ушын коллоид дигирман хәм витродигирманлар колланылады.

Коллоид дигирманың ислеуи төмендеги еки принципке тийкарланады; 1) Затты жүдә майдалағу ушын тез-тез берилетуғын жеңил зарблар (дүгиспе) жақсы тәсир етеди. 2) Коллоид дигирманында берилетуғын дүгиспе (зарблар) майдаланатуғын заттың туғры өзине емес бәлки сұйықлық арқалы бериледи. Коллоид еритпеси таярланатуғын зат дәслеп майдаланады, сұйықлық хәм стабилизатор менен араластырылады, кейин ол тесик (1) арқалы дигирманға салынады. Сұйықлық хәм оның ишиндеги қатты дене көшерге орнатылған гүрекше (2) жәрдемінде тез араластырылады (гүрекше минутына 10000-15000 мәрте айланады). Нәтийжеде сұйықлық хәм қатты зат бөлшекшелери жүдә тез хәрекетленеди хәм хәрекетсиз тислер (3)ге келип урылып майдаланады. Таяр майдаланған өним дигирманың төменги жағындағы тесик (4) , арқалы шығарып алынады. (лаборатория жумысы ўақтында сўўрет сызылсын). Коллоид дигирман жәрдемінде бояў, күкирт, графит, кварц х.т.б. затлардың коллоид еритпелери таярланады. Коллоид күкирт

медицинада дәри сыпатында хәм аўыл-хожалық зыянкеслерине қарсы гүресте ислетиледи.

Металларды электр жәрдеминде “шаңландырыў” усылы.

Бул усылды 1898-жылы Бредиг усынган еди. Бунда коллоид еритпеси алыныўы керек болған металдан ислеген еки сым дисперсион орталыққа түсирилип олардың биреўи электр көзиниң оң полюсине, екиншиси терис полюсине тутастырылады: сымлар бир-бирне тийгизилип электр майданы пайда етиледи, кейин олар бир-биринен бираз узақластырылады. Усы ўақытта металл еритиўши ишинде шаңлана баслайды.

Турақлы золь пайда болыўы ушын азғана силти қосылады. Бул усылда, тийкарынан “хасыл металлардың” золлары алынады (сүүрет-2 лаборатория жумысында сүүрети салынсын). Шаңландырыў менен коллоид еритпе пайда етиўде дәслепп металл пуўланады, кейин оның молекулалары өз-ара коллоид еритпе бөлекшелерин пайда етеди, соның ушын да бул усыл конденсацион усыллар қатарына киритиледи.

Кейинирек бул усылды Сведберг бир қанша жетилистирди. Дисперсион орталықты бөлшеклемейтуғын хәм ысытпайтуғын ультра жоқары шастоталы жақлардан пайдаланып хәр қыйлы суйықлықларда түрли металлардың золларын алыўға миясар болынды. Натрий хәм калийдин эфирдеги коллоид еритпелери усы усыл менен дөретилген.

Ультрасес жәрдеминде “Шаңлатыў” усылы.

Коллоид еритпелер пайда етиў ушын ультрасес пенен “шаңлатыў” усылы да қолланылады. Егер ультрасес толқынлары майданына бир-бири менен араласпайтуғын еки суйықлық салынған ыдыс қойылса, еки суйықлықтын эмульсиясы пайда болады. Бул усыл менен көпшилик затлардың коллоид еритпелерди пайда етиў мумкин.

Коллоид еритпелер пептизация усылы менен де пайда етилиўи мумкин. Зольдин коагуляция өнимин қайтадан коллоид еритпе ҳалына өткизиў пептизация делинеди. Пептизацияны әмелге асырыў ушын коллоид шөкпесине (коагулантқа) бирер, электролит қосып, еритиўши менен араластырылады. Коллоид еритпе алыўда қолланылған электролит пептизатор делинеди. Пептизатор сыпатында электролитлер хәм айрым сырт актив затлар қолланылады. Пептизация тезлигине түрли жағдайлар (пептизатордың химиялық қасийети, концентрациясы, шөкпениң ҳалаты хәм оның муғдары, температура, араластырыў тезлиги, рН ультрасес, радиоактив нурлар тағы басқалар) тәсир етеди.

Пептизация қурамалы процесс болып, пептизатордың дисперсион орталыққа, шөкпе сыртына адсорбцияланыўына, сольват қабатлар пайда болыўына басқаларға байланыслы.

Украин илимпазы Думанский пикиринше, пептизация ўақтында шөкпе менен пептизация арасында комплекс бирикпелер типиндеги бир қатар аралық өнимлер пайда болады; егер коллоид бөлекшелер сыртына стабилизатордың өзи жутылып коллоид еритпе пайда етсе бундай пептизация тиккелей пептизация делинеди: егер коллоид бөлекшелер сыртына стабилизаторды өзи жутылмай, бәлки оның ериўши зат пенен пайда еткен өнимлери тутылса жәрдем арқалы пептизация делинеди.

Мәселен $Fe(OH)_3$ шөкпесине $FeCl_3$ ти тәсир еттирип $Fe(OH)_3$ тиң гидрозоллин пайда етиў тиккелей пептизация болады, себеби бул жағдайда темир ионлары коллоид бөлекше сыртына жутылып, оларға оң заряд береді; оң зарядлы бөлекшелер бир-биринен қашқанлығы ушын шөкпе тез және еритиўшиге тарқалады (дисперсленеди). $Fe(OH)_3$ тиң жибик шөкпесине HCl дың күшсиз еритпесин тәсир еттирип $Fe(OH)_3$ гидрозоллин пайда етиў жәрдеми арқалы пептизацияға мысал болады, себеби бул жағдайда пептизатор ролин HCl менен $Fe(OH)_3$ арасында пайда болатуғын реакция өними $FeOCl$ атқарды.

Конденсация усылы.

Конденсация усылы еки түрде болады: физик конденсация хәм химиялық конденсация.

Физик конденсация усылы. Физик конденсация усылларынан бири дисперсион

орталыққа қатты дене пуўын жиберий усылы болады. Бул усыл менен сынап, селен, күкирт, фосфор золлар алынады. Рус алымлары А.И. Шальников хәм С.З. Рогинский зат пуўын жүдә суйылтылған сыртта конденсатлап коллоид еритпелер пайда етиў усылын ислеп шыққан. Олар усы усыл жәрдеминде металл хәм металл емеслериндиң коллоид еритпелерин алыўға мыясар болдылар. Усы алымлар усы усыллар менен Hg, Cd, Se, P, S, лердиң гидрозоллерин Hg, Cd, K, Rb, Cs, Na лардың органозолларын пайда еткен.

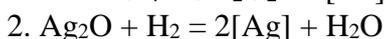
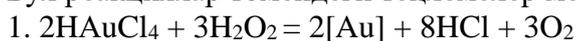
Физик конденсация усылларына еритиўшини алмастырыў усылы да киреди. Бул усылдың қолайлығын төмендеги мысалда көрсетемиз. Белгили айырым органик кислоталар этил спиртте жақсы бирақта суўда жаман ерийди. Бундай кислоталардың суўдағы коллоид еритпелердиң пайда етиў ушын дәслеп кислота спиртте еритиледи, кейин пайда болған еритпеге асырып суў қосып суйылтылады. Суў спирт пенен хәр қандай қатнаста араласа алғанлығынан спиртте ериген органик кислотаның суўлы спиртте ериўшеңлиги пәсейип оның суўдағы коллоид еритпеси пайда болады. Усы жол менен күкирттиң спирттеги еритпесине суў қосып күкирттиң сүтке усаған ақ коллоид еритпесин пайда етиў мүмкин.

Химиялық конденсация. Химиялық конденсация усыллары химиялық реакциялар нәтийжесинде қыйын ерийтуғын шөкпелер пайда болыўына тийкарланады.

Оларға : 1) Қәлпине келиўши, 2) Окидлениў, 3) Алмасыў, 4) Гидролиз хәм басқа реакцияларға тийкарланған усыллар киреди.

1) Қәлпине келиў усылы металллардың коллоид еритпелерин алыўда кең қолланылады. Бул усылда еритпедеге ионлар электрон бириктирип алыўы нәтийжесинде атомларға айланады хәм олар конденсацияланып коллоид бөлекшелер пайда етеди.

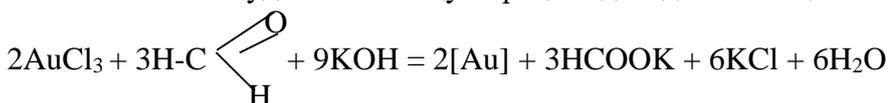
Бул реакциялар төмендеги теңлемелер менен көрсетиледи:



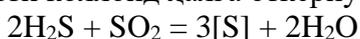
Бул теңлемелерде золь түринде пайда болатуғын затлар квадрат қаўсырмаға алынған. Қәлпине келитиўши сыпатында көпшилик ўақытлары гидролиз, таннин, фенилгидрозин, алькалоидлар хәм басқа затлар қолланылады.

Қәлпине келтириў усылы менен Au, Ag, Pt, Pd басқада көп хасыл металллардың затлары алынады.

Алтын золин алыўда AuCl_3 ти кумырсқа алдегиди менен қәлпине келтириў мүмкин.



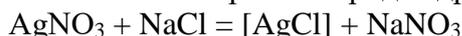
Сондай-ақ водород сульфидин сульфидангидрид пенен қәлпине келтириў арқалы күкиртти коллоид халға өткерий мүмкин:



2) Оксидлендириў усылында молекулалар еритпени оксидлеў жолы менен коллоид еритпе пайда етиледи. Мәселен H_2S еритпеси кислород пенен оксидленгенде күкирт золи пайда болады.



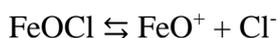
3) Алмасыў усылы еримейтуғын затлар пайда болатуғын алмасыў реакцияларына тийкарланады. Бул усыл менен мәселен гүмис хлорид гидролизин пайда етеди.



4) Гидролиз усылы менен айырым дузларды ушыратып металл гидроксиди золлары пайда етиледи. Мысалы темир (III) хлоридиниң гидролизинде темир (III)-гидроксиди пайда болады.



Бул реакциялар нәтийжесинде пайда болған FeOCl (темир дузы) айырымлары ионларға тарқалады:



Бул ионлар. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ бөлекшелери дөгерегинде ионлар қабатын пайда етип коллоид системаны турақлы етип турады.

Сууда аз ериетуғын силикат, вольфрамат хәм басқа кислоталардың золлери де усы усыл менен алынады. Солай етип химиялық конденсация усылларының тийкары сонда, химиялық реакция нәтийжесинде қыйын ериетуғын өнім пайда болса, ол белгили шараят дүзилгенинде коллоид халатқа өтиў мүмкин.

Жоқардағы усыллар коллоид дисперс системалар халында кең қолланылады.

Полимерлениў хәм поликонденсатланыў усыллары.

Бул усыллар менен жоқары молекулалы бирикпелердин коллоид еритпелери алынады.

Целлюлоза, крахмал, белоклар, нуклейн кислоталар, лигнин фентозинлар тәбийғый жоқары молекуляр бирикпелер болып есапланады.

Сондай-ақ Х/Х-да көп ислетилетуғын синтетик пластмассалар, талшықлар, каучук, желимлер жоқары молекулалы бирикпелер есапланады.

Жоқары молекулалы бирикпелер полимер затлар деп аталады. Олар бир неше мың төмен молекулалардың (мономер) өз-ара биригиўинен пайда болады.

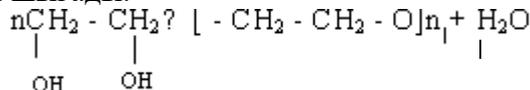
Мысалы, этиленнин полимерлениўи нәтийжесинде жоқары молекуляр зат-полиэтилен зат пайда болады.



Полиэтиленниң молекуляр массасы 20000 ға тең.

Полиэтиленнен таярланған тынық пленкалар а/х да ыссыханаларды жабыўда, суўғарыў тармақларын гидроизоляция қылыўда кең қолланылады;

Поликонденсатланыў усылы менен төмен затлардың биригиўинен жоқары молекула зат пайда болыўы молекуладан атом ямаса атомлар группасы бөлинип шығыўы менен пайда болады. Мысалы, этиленглиналдың поликонденсацияланыўында полиэтилен оксид пайда болып суў бөлинип шығады.



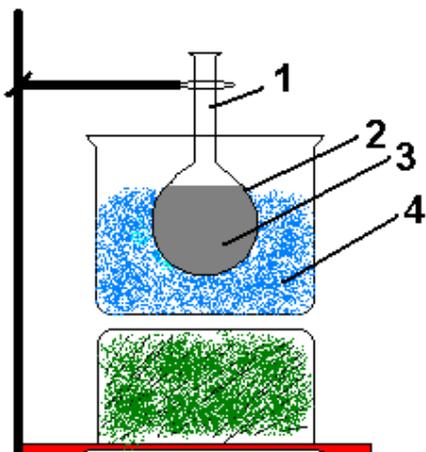
Жоқары молекуляр затлар а/х да топырақ структурасын жақсылаўға хәм өнімдарлығын артырыўға жәрдем береді.

Коллоид еритпелерди таярлаў.

Коллоид еритпелер пайда болғанда олардың курамында дисперс фазадан басқа кислота, тийкар, хәм дузларда болады. Коллоид еритпе турақлы болыўы ушын бул еритпеді белгили муғдарда электролитлерде болыўы керек. Бирақта коллоид еритпеден артықмаш муғдардағы электролитлерди жоқ етиў керек. Коллоид еритпеді артықмаш электролитти жоқ етиў ушын “диализ” “ультрафльтрация” “электродиализ” “ультрацентрифугалаў” усылларынан пайдаланды.

Диализ. 4-сүўретте эпиўайы диализатор көрсетилген: түби ярым өткизгиш ямаса коллоидден ибарат еки ыдысқа тазаланыўы керек болған коллоид еритпе қуйылады. Кейин бул ыдыс суў қуйылған басқа ыдысқа салынады. Ыдыстағы суў ўақты-ўақты алмастырылып турылады. Ыдыс түбиндеги ярым өткизгиш пердеден (олардың тесиклери 20-30 нм) молекула хәм ионлар өте алады, бирақ коллоид еритпениң бөлекшелери өте-алмайды. Коллоид еритпеді электролитлер суўда диффузияланып перде арқалы коллоид еритпеден шығып кете береді. Суўды алмастырыў жолы менен коллоид еритпени керекли дәрежеде тазалаў мүмкин.

Солай етип коллоид еритпелерди жат молекула хәм ионлардан ярым өткизгиш перде арқалы *тазалаў диализ* делинеді.



Ультрафилтрация. Коллоид еритпени тесиклериниң өлшеми коллоид бөлешке өлшемлеринен киши болған филтрлерден пайдаланып-та электролитлерден тазалаў мүмкин. Бул усыл ультрафилтрация делинеди.

Бул әспаб шар-шар тәризли ыдыс болып, оның кең тәрепине коллоидден таярланған мембрана орнатылған.

Филтрлеўди тезлетиў ушын шар-шардың тар бөлими вакуум насосқа тутастырылады. Тийисли мембрана ислетип, коллоид еритпени электролитлерден, сондай-ақ бир золди екинши золден ажыратыў мүмкин. Буның ушын мембрана тесиклериниң диаметри бир золь бөлешесинен үлкен, екинши золь бөлешесинен киши болыўы керек.

Электродиализ. Коллоид еритпелерди тазалаўда ең қолайлы усыл электродиализ усылы болады. Электродиализде әдеттеги диализ электр тоги жәрдемінде тезлетилади. 6-сүүретте электродиализ схемасы көрсетилген. Еки мембрана аралығына электролитлерден тазаланыўы керек болған коллоид еритпеси қуйылады.

Мембраналар салынған ыдыстың бир шетине анод екинши шетине катод орнатылады. Ыдыс арқалы электр тоги өткизилгенде оң ионлар катодқа, терис ионлар анодқа карап қозғалады. Олар мембранадан өтип ыдыстың электродлар түсирилген бөлимине жыйнала баслайды. Тазаланған золь болса ыдыстың еки мембрана арасындағы бөлимінде қалады. Электродиализ органик коллоидларды тазалаўда жүдә кең қолланылады. Санаатта электродиализден желатина, желим х.тб. ларды тазалаўда кеңнен қолланылады.

Ультрацентрифугалаў. Коллоидларды тазалаўда хәм оларды түрли фракцияларға ажыратыўда ең көп қолланылатуғын метод-ультрацентрифугациялаў методы болады.

Коллоид еритпелерди тазалаў ушын центрифугадан ең дәслеп 1913-жылы А.В. Думанский пайдаланды, кейинирек швед алымы Сведберг (хәм оның шәкиртлери) 10^5 - 10^6 g ге (бул жерде g-жердиң тартыў күшиниң тезлениўи) жақын тезлениў менен ислейтуғын ультрацентрифугалар дәретиўге миясар болды. Замангөй ультрацентрифугалар менен тек гидрофоб коллоид бөлешеледи ғана емес, ал белок хәм басқа жоқары молекуляр затларды да шөкпеге түсириў мүмкин болады.

Қадағалаў сораўлары

1. Коллоид системалар қатарына нелер киреди?
2. Коллоид химияның мазмуны, мақсети хәм әҳмийети нелерден ибарат? Коллоид системаларға мысаллар келтириң?
3. Дисперс системалар қандай принциплер тийкарында классларға бөлинеди. Жоқары дисперс системаны қалай түсиниў керек?
4. Золь, дисперс фаза, дисперсион орталық, лиофиллик, лиофоблық түсиниклерин айтып бериң?
5. Коллоид еритпелер қандай усыллар менен таярланады?
6. Коллоид еритпелерди тазалаўда қандай усыллар қолланылады?

Әдебиятлар.

1. Нурымбетов Б. Лекция топламы.
2. Ахмедов К.С.,Рахимов Х.Р. коллоид химия Т. 1992ж.
3. Воюцкий С.С. курс коллоидной химий М.1985 г.
4. Фролов Ю.Г. курс коллоидной химий 1989 г.

Лекция 3. Коллоид системалардың оптикалық қасиеттері

Реже:

1. Коллоид еритпелердің реңі
2. Коллоид еритпелерде жақтылықтың жайылыуы

Коллоидлардың оптикалық қасиеттері қатарына жақтылықтың коллоид еритпелерде тарқалыуы, коллоид еритпелердің реңі, жақтылықтың коллоидларға жутылыуы, полюсланған жақтылық тегислигинің бұрылыуы (айланыуы) хәм ультрамикроскопик хәм рентгенографик қасиеттері киреди.

Жақтылықтың жутылыуы (абсорбциясы)

1760 ж. Ламберт менен Бугер жақтылықтың шашырауын изертлей отырып, еритпеден өткен жақтылықтың интенсивлиги (J_0) менен оған түскен жақтылықтың интенсивлиги (J_θ) арасындағы төмендегидей байланысты тапты:

$$J_\theta = J_0 \cdot e^{k \cdot l}$$

бундағы, l – еритпениң қалыңлығы; k - жутылыу коэффициенті. Бэр жутылыу коэффициенті еритпениң мольлик концентрациясына (c) туўра пропорционал екенлигин анықлады:

$$k = \varepsilon \cdot c$$

бундағы, ε – мольлик жутылыу коэффициенті. Сонда *Ламберт-Бугер-Бэр теңлемеси* былай жазылады:

$$J_\theta = J_0 \cdot e^{\varepsilon \cdot c \cdot l}$$

Демек, еритпеден өткен жақтылықтың қалыңлығы оған түскен жақтылық интенсивлигине туўры пропорционал, еритпениң моль концентрациясы менен қалыңлығына кері пропорционал.

Теңлемени логарифмлесек төмендеги теңлемени аламыз:

$$\ln \frac{J_0}{J_\theta} = \varepsilon \cdot c \cdot l; 2.3 \lg \frac{J_0}{J_\theta} = \varepsilon \cdot c \cdot l; D = \lg \frac{J_0}{J_\theta} = \frac{\varepsilon \cdot c \cdot l}{2.3}$$

D - оптикалық тығызлық ямаса экстинкция; $\frac{J_0}{J_\theta}$ - *жақтылық өткізгешлиги* деп аталады.

Монохроматты жақтылық пенен жұмыс ислегенде оптикалық тығызлық кандай толқын узынлығында өлшенетуғынлығын көрсетип жазыу керек (D).

Ламберт-Бугер-Бэр теңлемесин төмендегише түрлендирип жазыу мүмкин:

$$J_\theta = J_0 e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}, \quad \frac{J_\theta}{J_0} = e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}; \quad \frac{J_0 - J_\theta}{J_0} = 1 - e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}$$

Соңғы теңлемедегі шамасын *салыстырмалы жутылыу* деп атайды.

Енди мольлик жутылыу коэффициентінің (ε) физикалық мәнісін анықлаймыз: $c=1$ моль/л және $l=1$ болғанда теңлемеден:

$$\ln \frac{J_0}{J_\theta} = \varepsilon$$

Демек, *мольлик жутылыу коэффициенті деп концентрациясы $c=1$ моль/см³-ке, қалыңлығы $l=1$ см-ге тең еритпедегі оптикалық тығызлығына айтылады.*

$\varepsilon = 0$ болғанда $J_\theta = J_0$

Мольлик жутылыу коэффициенті (ε) жақтылықтың толқын узынлығына (λ), температураға (T) және **ериген** зат пенен еритпениң тәбиятына байланыссы, ал еритпениң концентрациясына байланыссы емес.

Бугер-Ламберт-Бэр нызамы гомоген (бирдей) точкаларға арналып жуўмақ шығарылған. Оны жоқары дисперслик коллоидлық системаларға да қолланыўға болады.

Коллоид еритпелердин реңи.

Жақтылық нуры бөлшеклериниң таңланып жутылыў қублысы менен дифракция ҳәдийсесиниң бирге қосылыўы нәтийжесинде коллоид еритпедә бирер рең пайда болады. Коллоид еритпелер (әсиресе металл золлери) ақ реңге, спектрдиң барлық түрлерине, жүдә дым қара түрге ийе болыўы мүмкин. Золлердиң өтип атырған жақтылықтағы реңи дисперс дәрежесине, бөлешелердиң химиялық тәбиятына ҳәм формасына байланыслы ҳалда өзгередиди. Тап сол зат золлери қандай усыл менен таярланғанына қарап басқа-басқа реңлерге ийе болыўы мүмкин (бул қублыс полихромия деп аталады), себеби бунда золдин дисперслик дәрежеси үлкен әҳмийетке ийе.

Мәселен дисперслик дәрежеси жоқары болған алтын золлериниң реңи көбинше қызыл ҳәм тойғын сары болады; дисперслик дәрежеси төмен болған алтын золлери бинафша ҳәм көк реңли болады. Дисперслик дәрежеси артыўы менен золдин реңи сол коллоид еритпени пайда еткен дисперс фаза заттың пуў ҳалатындағы реңине жақынласады. Төмендеги таблицада гүмис золлериниң дисперслик дәрежеси ҳәм реңи көрсетилген.

Гүмис золиниң дисперслик дәрежесине қарай реңи.

Бөлешениң өлшеми, нм есабында	Золдин реңи
79	Тойғын сары
90	Қызыл
110	Көк бинафша
160	Көк

As_2S_3 золи - сары, Sb_2S_3 золи – қабақ реңли, $Fe(OH)_3$ золи – қоңыр реңли түрлерге ийе.

Металл золлериниң өтип атырған жақтылықтағы реңи жутылған нурдың толық узынлығына да байланыслы. Мысалы алтының жоқары дисперс золи арқалы жақтылық нуры өткенде золь толқын узынлықлары 550,0 – 510,0 нм болған жасыл нурларды ғана жутады.

Соның ушын золь қызыл түрге боялып турады, себеби физикадан белгили болғанындай жасыл рең ушын қосымша рең қызыл рең болады. Алтынның дисперслик дәрежеси төмен болған золлери арқалы жақтылық нуры өткенде золь толқын узынлығы 585,0-575,0 нм болған сары нурларды тутады; сары рең ушын қосымша рең көк рең болғанлықтан бул золь көк реңли болады. Егер алтын золиниң дисперслик дәрежеси жүдә жоқары болса ол толқын узынлықлары 480,0-450,0 нм болған көк нурды жутады. Сол себепли бундай золь сары реңде болады.

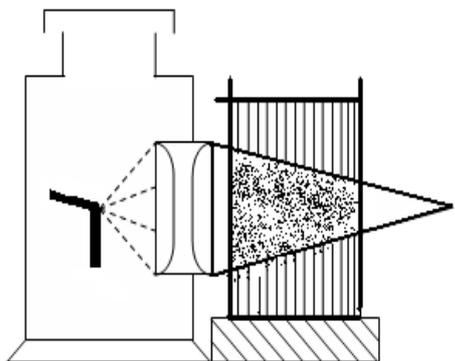
Коллоид еритпелерде жақтылықтың жайылыўы.

Егер денеге түсип турған жақтылықтың толқын узынлығы дене бөлешелериниң өлшемлерине қарағанда кишилеў болса, жақтылық геометриялық оптика нызамларына муўапық денеден қайтады (сынады). Бирақта дене бөлешелериниң өлшемлери түсип турған жақтылықтың толқын узынлығынан кишкене болса (мәселен оның 0,1 бөлегиндей), ондай жағдайда пайда болатуғын оптик қубылыслар ишинде жақтылықтың жайылыўы тийкарғы орынды ийелейди. Соның ушын коллоид дисперс система ҳәм дағал дисперс системалар жақтылық нуры менен жақтырылғанында дисперс фаза бөлешелери түсип турған жақтылық нурларын жайып жибереди.

Дисперс системадан интенсив жақтылық нурын өткизип, системаға жақтылық нуры бағдарына қарағанда бирер мүйеш пенен қарағанымызда система ишинде жақты конусты

көреміз. Бул кубылысты дәслеп Фарадей, кейін Тиндаль изертлеген. Соның үшін бул кубылыс Тиндаль-Фарадей эффекти деп аталады. (Тиндаль-Фарадей конусы деп те аталады).

Тиндаль-Фарадей эффектин көріу үшін төрт қырлы шише ыдысқа (кюветаға) дисперс система салынады да қара перде алдына қойылып, проекцион фонар менен жақтырылады.



10-сүрет. Фарадей-Тиндаль эффекти

Бул тәжрийбеде жақты конус пайда болады: буның себеби сонда коллоид бөлекшелерге түскен жақтылық бөлекшелер тәрепинен жайылады, нәтийжеде хәр бир бөлекше өзи жақтылық бериуши точкатай болып көринеди. Майда бөлекшелердин жақтылықты жайыу кублысы *опалесценция* делинеди.

Шын еритпелерде таза суйықлықлар араласында жақтылық жүдә кем жайылады хәм Фарадей-Тиндаль эффекти пайда болмайды. Оны тек арнаулы әсбаплар арқалы бақлау мүмкин.

Айырым сыртқы көриниске қарап коллоид еритпени шын еритпеден ажыратып болмайды, бундай жағдайларда системаның коллоид ямаса шын еритпе екенлигин анықлауда Тиндаль-Фарадей эффектинен пайдаланылады. (Кубылыс еки илимпаз аты менен Тиндаль-Фарадей конусы деп аталған).

Тиндаль-Фарадей эффектиниң интенсивлиги золдин дисперслик дәрежеси артыуы менен күшейеди. Дисперслик белгили дәрежеге барғанда максимумға жетеди-де кейін төменлейди.

Дағал дисперс системаларда орталық пенен бөлекше шегарасында жақтылықтың тәртипсиз қайтыуы (сыныуы) нәтийжесинде жақтылықтың жайылыу кубылысы байқалады. Дағал дисперс системаларда толқын узынлықлары хәр түрли болған нурлар бир қыйлы тарқалады. Егер системаға ақ нур түссе системадан тарқалған нурда ақ болады.

Бирақта коллоид еритпе бөлекше өлшемлери жақтылықтың толқын узынлықларынан киши болғанлығы үшін дифракция кубылысы усы нурдың толқын узынлығына байланыслы болады. Рэлей нызамына мууапық коллоид система арқалы жақтылық өткенде дифракция себепли жайылған жақтылықтың интенсивлиги коллоид бөлекшелердин санына, бөлекше көлеминиң квадратына туура пропорционал, түсип турған нур толқыны узынлығының төртинши дәрежесине кери пропорционал болады.

$$J = K \frac{\nu \cdot V^2}{\lambda^4}$$

Бул формулада:

J-тарқалған нурдың жақтылық дәрежеси (интенсивлиги); *K*-коллоид дисперс системаның сындырыу көрсеткишлерине байланыслы константа; *ν*-бөлекшелер саны;

V-бөлекшелер көлеми; *λ*-нурдың толқын узынлығы.

Егер дисперс фаза затының жақтылықты сындырыу коэффициентини дисперсион орталықтың жақтылықты сындырыу коэффициентине тең болса, бундай системада Тиндаль-Фарадей эффекти көринбейди. Еки фаза затларының жақтылықты сындырыу коэффициентинери арасындағы айырмашылық қанша үлкен болса, Тиндаль-Фарадей эффекти сонша анық көринеди. Соныда айтыу керек Релей формуласын бөлекшелердин өлшемлери 40-70нм ден үлкен болмаған системалар үшін ғана қолланыу мүмкин. Басқаша айтқанда, бул формула тек коллоид еритпелер үшін дурыс формула болып, оны дағал дисперс системаларға қолланыуға болмайды. Толқын узынлықлары киши болған бинафша хәм хауа рең нурлар коллоид системаларда жақсы жайылады, бирақта толқын

узынлығы үлкен болған қызыл нур жақсы жайылмайды. Соның үшін коллоид еритпе арқалы ақ нур өткенинде пайда болатуғын Тиндаль конусы хаўа рең түрде болады.

Гүнгирт коллоид еритпелерде (қаптал тәрәпинен нур бергенде) байқалатуғын опалесценция (коллоид еритпелердің реңинің өзгеріуі) кубылысы дихроизм деп аталады. Мысалы. Қоңыр реңли (заңғары түсли) алтын золине қаптал тәрәпинен жақтылық беретуғын болсақ, золь сары-қызғыш реңли болып көринеди.

Тиндаль-Фарадей эффекти золдің концентрациясы хаққында пикир айтыўға мүмкиншилик береді.

Коллоид еритпелердің нур тарқатыў қәсийетлери Тиндаль-Фарадей эффектине тийкарланып дүзилген нефелометр, ультрамикроскоп ҳәм электронмикроскоплар жәрдемінде үйрениледи.

Қадағалаў сораўлары

1. Коллоидлардың оптик қәсийетлерин түсиндирип берин.
2. Коллоидлардың реңлери неге байланыслы.
3. Тиндаль-Фарадей эффекти неден ибарат?
4. Рэлей формуласын түсиндириң.

Әдебиятлар.

1. Нурымбетов Б. Лекция топламы.
2. Ахмедов К.С.,Рахимов Х.Р. коллоид химия Т. 1992ж.
3. Воюцкий С.С. курс коллоидной химий М.1985 г.
4. Фролов Ю.Г. курс коллоидной химий 1989 г.

Лекция 4. Коллоид еритпелердің молекуляр-кинетик қасиеттері, Жоба

1. Коллоидлардың диффузиясы
2. Броун қозғалысы
3. Седиментация
4. Коллоид еритпелердің осмотик басымы

Шын еритпелердегі молекуляр-кинетик қасиеттер толығы менен коллоид еритпелерде бар екенлігі анықланған. Коллоид еритпелерде бөлекшелердің формасы хәм өлшеми хәр түрлі болып, оларға пайда болатуғын молекуляр-кинетикалық қасиеттер шын еритпелертикіне қарағанда төменірек болады (әззирек).

Диффузия, Браун қозғалысы (хәрекеті) осмос хәм седиментация құбылыстары коллоид еритпелер молекуляр-кинетик қасиетлеринің тийкарын курайды.

Ериўшинің еритиўшиде хәм дисперс фазаның дисперсион орталықта өз бетинше тең тарқалыўына диффузия құбылысы делинеди.

1869-жылы И.Г. Борщов диффузияланыў тезлиги бөлекшелердің өлшеминен байланыслы, соның ушын диффузияланыў тезлиги шын еритпелерге қарағанда коллоид еритпелерде киши болыўын анықлады.

Диффузия процесси қайтпас процесс болып, гезлемелерди бояўда хәр түрлі консерваларды таярлаўда сондай ақ халық хожалығының түрлі тараўларында кең қолланылады.

Коллоидлардың диффузиясы.

Коллоид еритпелердегі бөлекшелердің көлеми хәм массасы молекуляр еритпелердегі бөлекшелер массасынан бир неше мәрте үлкен болғанлығы ушын коллоид еритпелердегі бөлекшелердің жыллылық хәрекеті тезлиги хәм демек диффузия тезлиги де киши болады.

Коллоид еритпелердегі диффузия тезлиги менен бөлекшелердің өлшемлери арасындағы байланысты дәслеп рус алымы И.Г.Борщов тапқан, И.Г.Борщов диффузия тезлиги бөлекше радиусына кери пропорционал екенлігин көрсетеди.

Диффузия тезлиги. Фик анықлаған нызамлықларға бойсынады. Фиктиң биринши нызамына муўапық, еритпениң бир-биринен dx аралықта турған еки орны арасындағы концентрациялар айырмасы dc болса, еритпениң үлкен концентрациялы бөлиминен киши концентрациялы бөлиминен q бети арқалы dt секундта өтеуғын зат муғдары dm ди (моль есабында бир молде $6,024 \cdot 10^{23}$ коллоид бөлекше бар) төмендегі теңлеме менен есаплап табыў мүмкин.

$$dm = D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} dt$$

Бул формулада $\frac{dc}{dx}$ шексиз киши диффузия жолы dx да концентрацияның азайыўы болып, ол концентрация градиенти делинеди; D -градиент бирге тең болғанда ўақыт бирлигинде (1 сек) бет (сырт) бирлиги (1см^2) арқалы өткен зат муғдарын көрсетеди хәм диффузия коэффициенті делинеди. Диффузия процессинде концентрация өзгерген сайын оның градиенти $\frac{dc}{dx}$ те өзгереді. Ондай жағдайда концентрациялық ўақыт бойынша өзгериўи Фиктиң II-нызамы тийкарында табылады:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2}$$

СГС системада D см²/сек, СИ системада м²/сек пенен өлшенеди.

Диффузия коэффициенті ушын Эйнштейн тәрәпинен (1908ж) төмендегі формула шығарылған:

$$D = \frac{RT}{N} = \frac{1}{6\pi\eta} \text{ ямаса } D = \frac{RT}{6\pi\eta}$$

Бул жерде R-газ константасы, T-абсолют температура, N-Авагадро саны, η -дисперсион орталықтың жабысқақлық коэффициенті, r-бөлөкше радиусы, R-Больцман константасы.

$$R = 1,3806 \cdot 10^{23} \frac{\text{Дж}}{\text{градус}}$$

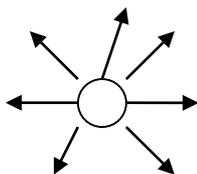
Формуладан орталық температурасының көтерілиуі менен диффузия тезлигинин артыуы, орталық жабысқақлығының артыуы менен диффузия тезлигинин кемейиуін көриу мүмкин. Бөлөкше радиусы хэм орталықтың жабысқақлығы белгили болса, усы формула жәрдемінде диффузия тезлигин есаплап шығарыу мүмкин хэм керсинше диффузия тезлиги белгили болғанда коллоид бөлөкшелердин радиусын есаплап табыу мүмкин. Бул метод бөлөкше радиусын анықлаудың диффузион методу деп аталады. Хәзирги ўақытлары коллоид бөлөкшелердин радиусларын табыу ушын диффузион методтан кең пайдаланылады. Бөлөкшелердин көлемин есаплап тапқаннан кейин оны бөлөкшелердин тығызлығына хэм Авагадро санына көбейтип коллоидтин молекуляр массасын анықлау мүмкин:

$$M = \frac{4}{3} \pi r^2 \rho N_a$$

ρ - бөлөкше затының тығызлығы, N_a - Авагадро саны; M - коллоидтын молекуляр массасы, мысалы белоклардың эне усы усылда табылған молекуляр массасы (50 000- 70 000) олардың криоскопик усылда табылған қурамының молекуляр массасына жақын келеди. Солай етип диффузия қубылысы коллоид бөлөкшелер өлшемлерине хэм молекуляр массасын анықлау үлкен әхмийетке ийе.

Броун қозғалысы.

Коллоид еритпелерди ультрамикроскоп арқалы изертлеп коллоид бөлөкшелер мудама қозғалыста екенлигин көремиз. Ультрамикроскоп ашылыуынан бир қаша ўақыт алдын (1827-ж) англичан ботаниги Р.Броун микроскоптан пайдаланып, суйықлыққа араласқан гүл шаңының тоқтаусыз хэм тәртипсиз қозғалыста болыуын анықлады. Кейинирек бул қозғалыс Броун қозғалысы деп аталатуғын болды.



Броун қозғалысты хәр қыйлы затларда бақлап бул тәртипсиз қозғалыс заттың тәбиятына байланыслы болмай, температураға, суйықлыққа араласқан бөлөкшениң үлкенкишилигине хэм суйықлықтың жабысқақлығына байланыслы екенлигин тапты. Броун қозғалысының себеби узақ ўақытқа шекем анықланбай келди.

. 1-сүүрет. Броун қозғалысы схемасы

XIX әсирдин екинши ярымында газлар кинетик теориясын жетикенлиги тийкарында Броун қозғалысы себебин анықлау мүмкин болды

Бул теорияға муўапық, суйықлық молекулалары хэмме ўақыт хәрекетте болады, олар суйықлыққа түсирилген бөлөкшеге келип урылады хэм оны бир тәрәптен екинши тәрәпке жылыстырады. Демек Броун қозғаласы суйықлық молекулаларының ыссылық қозғалысынан келип шығады (-сүүрет).

Коллоид бөлөкшениң қозғалыс бағдар мудама өзгерип турады, оның өткен жолын сызып барыу жүдә қыйын. Перрен бөлөкшениң турған орны белгили ўақыт ишинде қанша өзгерийин анықлауды усинды. Коллоид бөлөкше жолының белгили ўақыт ишинде өзгерийи бөлөкшениң жылысыуы делинеди. Бөлөкшелер ириленген сайын Броун қозғаласы кемейип барды.

Мәселен бөлекшениң өлшеми 1-3мкм болғанда Броун қозғалысы күшли болып, 4-5мкм болғанда күшсиз хәм 5мкм дан үлкен болғанда тоқтайды.

Бөлекшелер үзликсиз тәртипсиз қозғалыуы нәтийжесинде бир точкатын екінши точқақат жылысады хәм сол точкалар арасындағы аралық жылысыу бирлиги (өлшеми) ΔX деп аталады.

1906 жылы Эйнштейн газ нызамларына тийкарланып, Броун қозғалысындағы жылысыу бирлигин төмендеги формула менен анықланады:

$$\Delta X^2 = \frac{RT\Delta t}{3N\pi\eta}$$

ΔX^2 -жылысыу бирлигиниң квадраты, R-газ константасы, T-абсолют температура, Δt -ұақыт, N-Авагадро саны, η -суйықлық жабысқақлығы (вязкость), r -бөлекшениң радиусы.

Броун қозғалысы тәбияттағы бөлекшелердиң хәрекетин материалистлик түсиниклер тийкарында түсиндириуде үлкен әхмийтке ийе.

Седиментация.

Коллоид бөлекшелердиң тәбияты қандай болыуына қарамастан аўырлық күши тәсиринде еритпедегі коллоид бөлекшелердиң шөгиу процесси седиментация делинеди. Газ тәризли ямаса суйық орталықта түйиршик халатта болатуғын затлардың бөлекшелери еки қарама-қарсы бағдарланған күшлер тәсирине ушырайды. Аўырлық күшлери бөлекшелерди төменги қабатларда топлауға умтылады, бирақта диффузия күшлери коллоид еритпелердиң дисперс фазасын үлкен концентрациялы орынлардан киши концентрациялы орынларға өткеріуге хәрекет етеди. Дисперс системаның бөлекшелерин еритпениң бийиклиги бойынша өлшемлерине қарап бөлистриу ұқышлығы седиментацион турақдылық делинеди. Жоқары дисперс системалар үлкен седиментацион турақлыққа ийе болады. Ири түйиршикли дисперс системалары седиментация (кинетик) жағынан турақлы емес, себеби коллоид бөлекшелерде әмелде ыссылық хәрекеті жүдә төмен болады. Коллоид системалардың шөгиуі жүдә ақырын барады.

Бөлекшелердиң шөгиу тезлигин анықлау седиментацион анализ делинеди. Седиментацион анализдиң еки түрли методы бар:

1. Бөлекшелердиң шөгиу тезлигин анықлау.
2. Седиментацион теппе-теңликти анықлау.

Коллоид еритпелердиң осмотик басымы.

Коллоид еритпелерде де осмос басым бар. Бөлекшелер өлшеми үлкен, концентрациясы киши болғаны ушын олардың осмос басымы да жүдә кишкене болады. Мысалы, 1% ли алтын золи еритпениң осмос басымы 0,00045 атм. Коллоид еритпелердиң осмос басымы: 1) еритпениң дисперслик дәрежесине; 2) температураға; 3) ұақытқа байланысly.

Жоқары молекулалы затлар: ақсиллар, каучук, полисахаритлер еритпелери 10-12% ли концентрацияда өлшеу мүмкин болған осмос басымға ийе. Коллоид еритпелерде осмос басым ериген затлардың концентрациясына пропорционал болады. Электролитлер коллоид еритпелердиң осмос басымын өзгертиуі мүмкин. Нейтраль дузлар коллоид еритпелердиң осмос басымын кескин төменлетеди.

Осмос басымды есаплау ушын коллоид химияда шын еритпелердеги сыяқлы бул жерде-де газ нызамларын анықлау мүмкин. Коллоид еритпелер ушын Менделеев-Клапейрон теңлемеси төмендегише жазылады.

$$PV = \frac{v}{N} RT \text{ ямаса } PV = \frac{v}{V} \cdot \frac{RT}{N}$$

бул жерде $\frac{v}{V}$ -коллоид бөлекшелердиң концентрациясы, яғный коллоид еритпениң көлем бирлигиндеги бөлекшелер саны: N-Авагадро саны, P-осмос басымы. Бул

формуланы жақсы түсиниў ушын төмендеги мәселерди лаборатория жұмыслары ўақтында шешип көремиз.

Қадағалаў сораўлары

1. Коллоид системалар қандай жоллар менен анықланады?
2. Коллоидлар электролитлерден қалай тазаланады?
3. Золлерден жақтылықтың жайылыў (опалесценсия) қублысын қалай түсиниў керек?
4. Броун қозғалысы деген не хэм ол қандай тәбиятқа ийе ?
5. Броун қозғалысында бөлекшениң орташа квадратик жылысыўы неге байланыслы?
6. Коллоид бөлекшелер валентлик (бийиклик) бойынша қандай жағдайда жайласады. Перрен тәжирийбеси нелерден ибарат?

Әдебиятлар.

1. Нурымбетов Б. Лекция топламы.
2. Ахмедов К.С.,Рахимов Х.Р. коллоид химия Т. 1992ж.
3. Воюцкий С.С. курс коллоидной химий М.1985 г.
4. Фролов Ю.Г. курс коллоидной химий 1989 г.

Лекция 5. Сырт қубылыстар. Дисперс дәреже хәм салыстырма сырт Жоба:

1. Тийкарғы тусиниклер.
2. Сырт қубылыстардың классларға бөлиниўи.
3. Сырт қабаттың улыўма характеристикасы.
4. Суйықлықтың сырт керимлиги хәм толық сырт энергия.

Тийкарғы тусиниклер.

Коллоид системалардың барлық қубылыстарын гетерогенлик хәм дисперсликке байланыслы функциялар деп ямаса усы еки тийкарғы белгиниң ақыбетлери деп қараў мүмкин. Дисперс системалардың гетерогенлик ямаса көп фазалық белгиси коллоид химияда фазалар аралық сыртлар, сырт қабатлар барлығын тәмийинлеўши белги сыпатында көринеди. Соған қарағанда коллоид химияда фазалар аралық сыртларда пайда болатуғын процесслерди үйрениў ең әхмийетли уазыйпа деп қаралады. Коллоид системалардағы дисперс бөлекшелер сферик, цилиндрик, көбинше турақлы болмаған формаларда (формасынларда) болады. Дисперс бөлекшени ең әпиўайы халында барлық тәреплери а-узынлығына (дисперс бөлекше өлшемлерине) тең турақлы параллелипед деп сәўлелендириў мүмкин.

Дисперс системаның дисперслик дәрежеси (Д) дегенде, дисперс бөлекшениң өлшеми-а ға кери мәнис $D=1/a$ ны түсинемиз. Бул орында көбинше және үшінши термин-салыстырма сырт S_{CAL} түсинигиде ислетилип келеди. Ол төмендегише баянланады: фазалар аралық сырт үлкенлиги S тиң сол фаза көлеми V ға қатнасы сол фазаның салыстырма сырты деп аталады:

$$S_{CAL} = \frac{S}{V} \quad (\text{III. 1})$$

усы үш характеристика (а, $1/a$, S_{CAL}) өз-ара беккем байланысқан: егер а киширейсе, $1/a$ хәм S_{CAL} үлкейеди.

Дисперслик дәрежесиниң үлкейиўи системада сырт қубылыстар ролиниң әхмийетин арттырады. Солай етип, коллоид системалардың муғдар белгиси дисперслик дәрежеси болып, оның сапа белгиси гетерогенлик болады. Усы еки белги сырт қубылыстар менен тығыз байланыслы. Гетерогенликтин ямаса фазалар аралық сырттың барлығы (мавжудлиги) сырт керимлик бар екенлигинен хабар береді. Сырт керимлик сол системаның гетерогенлик дәрежесин характерлейди: бир-бирине тийип турған еки фаза гетерогенлик жағынан өз-ара қанша көп парқ қылса, фазалар аралық сырт керимлилик сонша үлкен мәниске ийе болады. Фазалар аралық сырт үлкенлигиниң сырт керимлик коэффицентине көбеймеси сол сырттың еркин энергиясы мәнисин көрсетеди:

$$A = \sigma \cdot S \quad (\text{III. 2})$$

бул жерде σ -сыртты 1 см^2 қа үлкейтиў ушын жумсалатуғын жумыс болып, ол сырт керимлик коэффиценти деп аталады.

Сырт қубылыстардың классларға бөлиниўи.

Сырт қубылыстарын үйрениў сырт қабат қурамы, оның қәсийетлери, дүзилиси, сыртта тәсир етиўши күшлер, сырт энергиясы, сыртта заттың топланыўы (адсорбция), хөллениў, флотация, капиляр басым, сыртта химиялық потенциал хәм пуў басымының өзгериўи, фазалар қағыйдасының дисперс системалар ушын қолланыўы усаған темаларды өз ишине алады.

Сырт қубылыстарын классларға бөлиўде сырт қабатқа итибар бериледи. Өз-ара бир-бирине тийип турған фазалар арасындағы шегера сырт қабатлар затлардың агрегат халатына қарап төмендеги классларға бөлинеди:

1. Газ-суйықлық; 2. Газ-қатты дене; 3. Суйықлық-суйықлық; 4. Суйықлық қатты дене; 5. Қатты дене-қатты дене.

Еки фаза арасында турақлы шегера сырты бар екинлигиниң тийкарғы шәрти еркин сырт энергиясының оң белгили болыўынан. Егер энергияны мәниси терис белгили (ямаса нол) болса, шегера сырты пайда болмайды (көринбейди), бунда тосыннан флуктуациялар себепли бир фаза екинши фазаға тарқалып кетеди.

Сырт қабаттың улыўма характеристикасы.

Суйықлық молекулалары мудама хәрекетте болғанлықтан онда пуў басымы пайда болады, сыртында пуўланыў, конденсатланыў қубылыслары тоқтаўсыз пайда болып турады; солай ерип суйықлық сырты мудама жаңаланып турады.

Молекулалар аралық күшлер себепли суйықлық белгили қалыңлықтағы сырт пайда етеди. Сырт қабаттың қалыңлығы бир неше молекула диаметрлери үлкенлигине тең. Суйықлық молекулалары мудама хәрекетте болғанлығы ушын суйықлық сыртындағы барлық точкалар бирдей потенциал энергияға ийе (яғный бул жерде эквипотенциаллық пайда) болады.

Қатты дене сырты дәслеп қандай формасында (формада) пайда болған болса, узақ ўақыт усы формасында қалады. Оның бөлекшелери оншама сезилерли болмаған тербелмели хәрекетлери себепли қатты дене сырты гедир-будыр болады хәм узақ ўақыт өз формуласын сақлап қалады. Қатты дене сырты эквипотенциаллық қәсийетти көрсете алмайды. Солай етип, қатты хәм суйық фазалар арасындағы сырттың формасыны тийкарынан қатты дене формуласына байланыслы болады. Суйықлық-суйықлық (еки суйықлық) арасындағы сырт қабат еки бөлминен ибарат: оның бир бөлими биринши суйықлықта, екиншиси болса екинши суйықлықта болады.

Мысалы: Көлеми 1 см^3 болған қатты денениң улыўма хәм салыстырма сыртлары табылсын. Егер оның тәрәпи 10ға бөлинсе, улыўма хәм салыстырма сыртлары қаншаға тең болады?

Шешилиўи. Көлеми 1 см^3 болған кубтың хәр бир сырты 1 см^2 тан жәми 6 см^2 қа тең болады. Солай болса:

$$S_{\text{САЛ}} = \frac{6\text{ см}^2}{\text{см}^3} = \frac{6}{\text{см}} = 6\text{ см}^{-1}$$

Егер оны 10 бөлекке бөлсек оның көлеми өзгермейди, бирақта оның сырты 60 см^2 болып қалады. Кубикшелер саны 1000 ға жетеди. Пайда болған кубикшелерди және 10 ға (бир неше мәтре 10 ға) бөлсек төмендеги кесте келип шығады.

кесте

1 см^3 дене майдаланғанда улыўма хәм салыстырма сырттың артыўы.

Кубтың қырлары	Кублар саны (неше дана)	Улыўма сырт см^2	Салыстырма сырт см^{-1}
1	10	6	6
10^{-1}	10^3	$6 \cdot 10$	60
10^{-2}	10^6	$6 \cdot 10^2$	600
10^{-3}	10^9	$6 \cdot 10^3$	6000
10^{-4}	10^{12}	$6 \cdot 10^4$	60 000
10^{-7}	10^{21}	$6 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^7$ ($6000\text{ см}^2/\text{см}^3$)

Суйықлықтың сырт керимлиги хәм толық сырт энергия.

Суйықлықтың ишки бөлимдеги молекуланы басқа молекулалар барлық тәрәптен бирдей тартысып турады хәм барлық күшлер бир-бирине теңлестиреди. Бирақта суйықлық сыртында турған молекуланы суйықлық ишиндеги қоңсы молекулалар

күшлирек тартады, газ фазадағы молекулалар усы молекуланы жүдә аз күш пенен тартады. Сол себепли суйықлық сыртында турған молекулада мүмкин болғанынша суйықлық ишине кириўге умтылады. Басқаша айтқанда, суйықлық өз сыртын мүмкин болғанынша кемеитиўге умтылады. Демек суйықлық сыртын үлкейтиў ушын жумыс сарп етиў керек. Керисинше, суйықлық сырты кемеитиўде энергия бөлинип шығады. Демек суйықлықтың сырт қабаты белгили энергия запасына ийе. Ол суйықлықтың сырт энергиясы делинеди.

Суйықлық сыртын 1 см²қа үлкейтиў ушын сарплаў керек болған энергия муғдары сол суйықлықтың сырт керимлик коэффициентини ямаса туппа-туўры сырт керимлигини делинди.

Сырт керимликтини өлшеми сырт бирлигине туўры келетуғын энергия муғдары менен аңлатылады: СГС системасында эрг/см² пенен; СИ системасында жоуль/см² пенен ямаса эрг-дина/см болғанлығы ушын сырт керимлик дина/см ньютон/м менен анықланады (көрсетиледи).

1 жоуль/м²=1000 эрг/см²; 1 ньютон/м=1000дина/см екенлигинде есте сақлаў керек.

Сырт керимликтини келип шығыўы себиби суйықлық молекулалары арасындағы байланыслардан болады. Сол зат молекулалары арасындағы байланыс қанша күшли болса, олардың сырт керимлигини сонша жоқары мәниске ийе болады. Буннан төмендеги жуўмақ келип шығады: полюсли суйықлықлардың суйықлық газ шегарадағы сырт керимлигини полюссиз суйықлықлардың сырт керимлигинен үлкен болады. 5-кестеде айрым затлардың сырт керимликликтери көрсетилген.

1 кесте.

Айырым затлардың ҳаўа менен шегарадағы сырт керимлигини, $\frac{эрг}{см^2}$ есабында

зат	t ⁰ ,С	σ	зат	t ⁰ ,С	σ
Гелий	-270	0,22	Қумырсқа кислота	25	36,8
Азот	-193	8,22	Ас дузы	803	113,8
Аммиак	10	24,25	Анилин	25	43,2
Гексан	25	17,9	Суў	25	71,95
Углерод (IV) хлорид	25	25,02	Сынап	25	473,5
Бензол	25	28,2	Қорғасын	350	442,0
Углерод (IV)сульфид	25	31,5	Алтын	700	1207,6
Этил спирти	25	22,1	Платина	2000	1819,0

Кестеде көрингендей суйықлықлар ишинде сынап ең жоқары сырт керимликке ийе, оннан кейин суў хәм органик затлар турады, қосылған газлар ең киши сырт керимлик көрсетеди.

Суйықлықларда сырт керимликтини температура коэффициентини $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)$ критик температураға шекем дерлик турақлы мәниске ийе.

Критик температураға жеткенде суйық хәм газ фазалар арасындағы айырмашылық жағалып, сырт керимлик нөлге тең болып қалады.

Суйықлық-суйықлық системада да критик ериў температурада (яғный еки суйықлық бир-биринде шексиз ериўшең болып қалған температурадан кейин) сырт керимлик нөлге тең болып қалады. Д.И. Менделеев 1860-жылы (хаўа менен шегераланған) суйықлықлардың сырт керимлигиниң температура өзгериўи менен өзгериўине тийкарланып суйықлықларда критик температура болатуғынлығын алдын ала айтқан еди; Эндрюс оны 1869-жылы тәжирийбеде көрсетип берди.

Сырт керимлик температура өзгериўи менен (критик температурадан төменирек температуралар интервалында):

$$\sigma_i = \sigma_0 - at \quad (\text{III-3})$$

Теңleme бойынша туўры сызық бойыша кемейип барады.

Термодинамика нызамларын сырт қубылыслары ушын қолланып, жаңа сырттың пайда болыўы термодинамикалық жақтан өз-өзинше пайда болатуғын процесс екенлиги анық болды.

Сырт керимлик суйықлықтың полюсланыўында характерлейди.

Бул жерде полюслениў дегенде молекулалар күш майданы интенсивлигин түсиниў керек. Бирақ суйықлықлардың полюсланыўын характерлеўши үлкенликлер (дипольмоменти M , полюслениўшилик d , орталықтың диэлектрик констатасы Σ) менен σ арасында эпиўайы аңлатпа көринисиндеги байланыс болған емес.

Бет керимлилик.

Сырт қабат бетиндеги молекула – аралық күштиң артыўы бет керимлиликдің (δ) шамасы менен характерленеди. Бет керимлилик термодинамиканың 1 хәм 2 нызамларының бирлескен теңлемелеринен табылады.

Гетероген системаларда ишки энергия өзгерисиниң теңлемеси:

$$dU = TdS_3 - pdV + \delta dS + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq$$

бундағы, S_3 – энтропия; V – көлем; S – сырт қабаттың майданы; μ - i компоненттиң химиялық потенциалы; q – беттиң заряды; δ – бет керимлилик; p – басым; T – абсолют температура.

S_3 , V , n_i хәм q турақлы болғанда:

$$\delta = \left\langle \frac{\partial U}{\partial S} \right\rangle_{S_3, V, n_i, q}$$

Демек, бет керимлилик деп – энтропия, көлем, компонентлердің моль санлары хәм беттиң заряды турақлы болған жағдайдағы системаның ишки энергиясының сырттың майданы бойынша өзгермес туўындысына айтылады.

Бет керимлиликти басқа термодинамикалық потенциаллар арқалы да көрсетип жазыў мүмкин. Мысалы, гетероген системалар ушын Гиббс энергиясының өзгерисин жазатуғын болсақ:

$$dG = -SdT + Vdp + \delta dS + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq$$

T , p , n_i хәм q турақлы болғанда:

$$\delta = \left\langle \frac{\partial G}{\partial S} \right\rangle_{T, p, n_i, q}$$

Ал Гельмгольц энергиясының гетероген системадағы өзгериси төмендегише болады:

$$dF = -S_3dT - pdV + \delta dS + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq$$

Сонда T , V , n_i хәм q турақлы болғанда:

$$\delta = \left\langle \frac{\partial F}{\partial S} \right\rangle_{T, V, n_i, q}$$

Энтальпияның гетероген системадағы өзгериси ушын:

$$dH = TdS_3 + Vdp + \delta dS + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq$$

S , p , n_i хәм q турақлы болғанда:

$$\delta = \left\langle \frac{\partial H}{\partial S} \right\rangle_{S_3, p, n_i, q}$$

Система көбинесе басым хәм температура турақлы болғанда болатуғынлығын есапқа алып, бет керимлиликти Гиббс энергиясы арқалы көбинесе характерлейди. Соның менен бирге сырттың Гиббс энергиясын бирлик сыртқа сәйкес келетуғын мәниси (меншикли Гиббс энергиясы (G_s)) арқалы көрсетип жазыў мүмкин болады. Сонда:

$$G = G_s S$$

бунда, S – сырт беттің майданы. Бул теңлемениң туўындысын табатуғын болсақ:

$$\sigma = \frac{\partial G}{\partial S} = G_s + S \left\langle \frac{\partial G_s}{\partial S} \right\rangle$$

Таза суйықлықларда сырт бети өзгергенде, Гиббс энергиясының бирлик сыртына сәйкес келетуғын (меншикли) мәниси өзгермейди, яғный $\left\langle \frac{\partial G_s}{\partial S} \right\rangle = 0$. Ондай болса, таза суйықлықлардың бет керимлиги оның Гиббс энергиясының меншикли мәнисине тең болады: $\sigma = G_s$.

Қадағалаў сораўлары

1. Сырт қубылыслар қандай классларға бөлинеди. (бул сораўға жуўап бериўде өз-ара бир-бирине тийип турған фазалардың шегара сыртлары есте тутылсын.)
2. Еки фаза арасында турақлы шегара сырты болатуғынлығының тийкарғы шәрти нелерден ибарат?
3. Сырт қабат қандай параметрлер менен характерленеди? Салыстырма сырт деген не?
4. Қатты дене сырты суйықлық сырты нелер менен ажыралады?
5. Сырт энергия қалай есаплап табылады?
6. Сырт керимлилик деген не? Бул қандай үлкенликлер менен өлшенеди?
7. Сырт керимлик мәниси менен зат дүзилиси арасында байланыс барма?
8. Сынап-суў-қысылған газлар қатарында сырт керимлик қалай өзгередиди?
9. Сырт керимлик температура жоқарылағанда қалай өзгередиди?

Әдебиятлар.

1. Нурымбетов Б. Лекция топلامы
2. Ахмедов К.С., Рахимов Х.Р. коллоид химия Т. 1992ж.
3. Воюцкий С.С. курс коллоидной химий М.1985 г.
4. Фролов Ю.Г. курс коллоидной химий 1989 г.

Лекция 6. Өз-ара тойынған сұйықтықтар арасындағы сырт керімлік. Г.Н.Антонов қағыйдасы.

Жоба:

1. Бир-бирінде тойынған сұйықтықтар сыртлары арасындағы сырт керімлік
2. Г.Н.Антонов қағыйдасы.
3. Қатты денелердің сырт керімлігі.
4. Қатты дене сыртының сұйықтық пенен хөллениуі.
5. Хөллениудің муғдар аңлатпасы.
6. Когезия хәм адгезияның муғдарлық характеристикасы.

Бир-бирінде тойынған сұйықтықтар сыртлары арасындағы сырт керімлік.

Хаўа менен ямаса өзиниң пуўы менен шегараланған фазаның сырт керімлігі мәнисин характерлеўде газ фазаның тәсирин есапқа алмасада болады. Бирақ бир-бирине тойынған еки сұйықтық сыртлары арасындағы, басқаша айтқанда, фазалар аралық сырт керімлік мәнисин характерлеўде болса, әлбетте екинши фазаның молекуляр күш майданын есапқа алыў керек, себеби фазалар аралық сырт керімлік еки фазадағы молекулалар аралық күш майданларының интенсивліктери арасындағы айырмашылыққа байланысly.

Г.Н.Антонов қағыйдасы.

Г.Н.Антонов 1907-жылы бир-бирінде белгили дәрежеде ерийтуғын сұйықтықтар арасындағы сырт керімліктерди өлшеў тийкарында төмендеги қағыйданы тапты: өз-ара тойынған еки сұйықтық фазалар аралық сырт керімлік усы сұйықтықларды хаўа менен шегараланған халаттағы сырт керімліктери айырмасына тең: оны төмендеги формула менен көрсетиў мүмкин.

$$\sigma_{c_1-c_2} = \sigma_{c_1-2} - \sigma_{c_2-2} \quad (\text{Ш. 4})$$

бул жерде $\sigma_{c_1-c_2}$ фазалар аралық сырт керімлік, σ_{c_1-2} -биринши таза сұйықтық пенен хаўа шегерасындағы сырт керімлік, σ_{c_2-2} екинши таза сұйықтық пенен хаўа шегерасындағы сырт керімлік. $\sigma_{c_1-c_2}$ лерди анықлаў σ_{c_1-2} хәм σ_{c_2-2} лерди анықлаўда қолланылған методлардан, сұйықтықтың капилляр найда көтерилюй, тамшыларды санаў-сталагмометр хәм П.А.Ребиндер методларынан пайдаланыў мүмкин.

Еки сұйықтықтың полюслик дәрежелери арасындағы айырма кемейген сайын олардың бир-бирінде ерийшеңлиги артады хәм σ_{c_1-2} менен σ_{c_1-2} арасындағы айырма кемейип барады. Өз-ара шексиз ерийтуғын сұйықтықтар ушын бул айырма нөлге умтылады.

Қатты денелердің сырт керімлігі.

Қатты денелердің сырт керімлігі тек туўры усыллар менен анықлана алады. Қатты денедә молекулалар аралық тарытысуы күшлери сұйықтықтағы молекулалар аралық тартысуы күшлеринен сонша артық болғаны ушын қатты денелердің сырт керімлігі үлкенирек мәнисинен характерленеди. 1 – кестеде айрым кристаллардың И.И Жуков сырт керімлік мәнислери келтирилген. Кестедеги σ мәнислерин анықлаўға В.Томсон (Кельвин) ның ерийшеңлик методынан пайдаланылған.

1-кесте

Айырым кристалл затлардың сырт керімліктери.

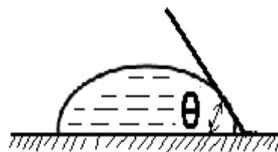
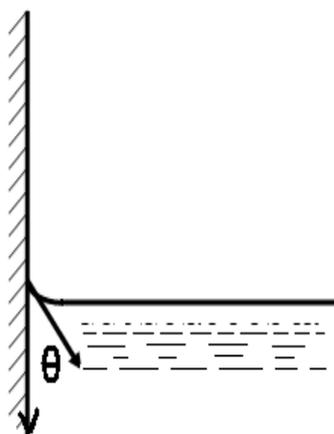
Зат	Температура $t^{\circ}\text{C}$	σ , эрг/см ²	Зат	Температура $t^{\circ}\text{C}$	σ , эрг/см ²
CaF ₂	30	2500	AgCrO ₄	26	575
SrSO ₄	30	1400	CaSO ₄ *2H ₂ O	30	270
BaSO ₄	25	1250	PbJ ₂	30	130
PbF ₂	25	900			

Қатты дене сыртының сұйықтық пенен хөллениуі.

Сұйықтық хәм қатты дене шегарасында болатуғын қубылысларды, соның ишинде, қатты дене сыртының сұйықтық пенен хөллениуін изерлеуде еки күшти:- сұйықтық молекулаларың өз-ара хәм сұйықтық молекулалар менен қатты дене молекулалар арасындағы тартысыу күшлерин есапқа алыу керек болады.

1. Егер сұйықтық молекулаларының өз-ара тартысыу күши сұйықтық молекулалар менен қатты дене молекулалар арасындағы тартысыу күшинен кем болса, сұйықтық қатты денени хөллейди.

Сұйықтық сыртына жүргизилген урынба менен қатты дене сыртына жүргизилген урынба арасындағы мүйеш шет мүйеш (ямаса хөллениу мүйеши) деп аталады хәм Θ (тега) хәриби менен белгиленеди. Егер сұйықтық қатты денени хөллесе, шет мүйеш сүйир (өткир) $\Theta \leq \pi/2$ болады. Егер $\Theta=0$ болса, сұйықтық қатты денени толық хөллеген болады. 12-сүүретте вертикаль қатты денени хөллеп атырған сұйықтық хәм сұйықтықтың горизонталь қатты дене сыртына түсирилген тамшысы көрсетилген.



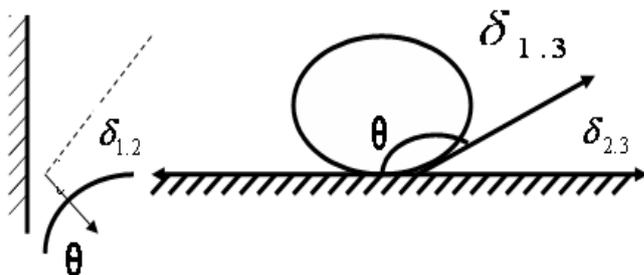
2. Сұйықтық молекулаларының өз-ара тартысыу күши сұйықтық молекулалары менен қатты дене молекулалары арасындағы тартысыу күшинен артық болса, сұйықтық қатты денени хөллемейди.

Қатты денени хөллемейтуғын сұйықтық тамшысы қатты дене сыртына эллипсоид формасын (формуласын) алады.

12-сүүрет. Вертикаль қатты денени хөллеп атырған сұйықтық хәм бундай горизонталь қатты дене сыртына түсирилген тамшысы

13-сүүретте қатты денени хөллемейтуғын сұйықтық тамшысы хәм сұйықтықтың ыдыс дийуал қасындағы сырты көрсетилген. Бул жағдайда шет мүйеш топыр (яғный $\Theta > \pi/2$) екенлиги 13-сүүретте анық көрсетилген.

Егер шет мүйеш 180° қа тең (яғный $\Theta = \pi$) болса, сұйықтық қатты денени сирә да хөлемейди. Бирақта әмелде бундай затлар ушыраспайды: Жүдә аз болсада сұйықтық қатты денени хөллейди. Соныда айтып өтиу керек, хәр бир сұйықтық айырым қатты денелерди хөллейди, айырымларын хөллемейди. Мысалы, суу таза әйнек сыртын хөллейди, бирақ парафин сыртын хөллемейди; сынап әйнек сыртын хөллемейди, бирақ таза темир сыртын хөллейди. Суу менен хөллентуғын қатты дене сырты гидрафил сырты деп аталады. Суу менен хөллентуғын денелердиң сыртлары гидрофоб ямаса олеофиль сыртлар делинеди. Парафин, тальк, графит, күкирт сыртлары солар қатарына киреди.



Сыртларды жасалма түрде бирер сұйықтық пенен хөллентуғын ямаса хөллентуғын етиу мүмкин. Мысалы, бирер қатты углеводородтың сыртына сырт-актив затты сүртип оны суу менен хөллентуғын халатқа келтириу мүмкин.

13-сүүрет. Қатты денени хөллемейтуғын сұйықтық

Хөллениў түрли технологиялық процесслерде, сондай-ақ руда хәм көмирди байытыўды үлкен роль ойнайды.

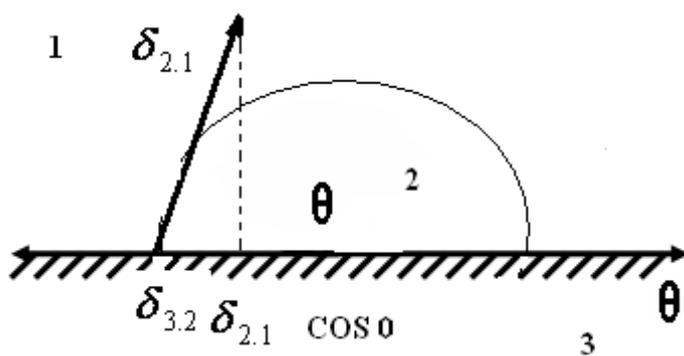
Суўда «камбағал руда» суспензиясын таярлап, оған арнаўлы сырты-актив зат қосылғанында қымбат басқа руданың сырты гидрофобланады; бос жыныс (порода), яғный кварц, силикатлар, хәк таслар хөлленип суў астына шөгеди. Суспензия арқалы хаўа ағымы өткерилгенде сырты гидрофобланған руда бөлекшелери көбик халында суйықлықтың жүзине шығады. Бул процесс руданың флотациясы (байтылыўы) деп аталады. Кейинги ўақытларда флотация санааттың басқа тараўларында да қолланылатуғын болыды.

Хөллениўдин муғдар аңлатпасы.

Егер қатты дене үстине бир тамшы хөллеўши суйықлық тамызылса қатты денениң сырт энергиясы өз мәнисин кемейтиўге умытылып, суйықлық тамшысын жайылдырып жибереди (14-сўрет).

Қатты денениң газ (хаўа) менен шегарасындағы сырт керимлигин $\sigma_{3.1}$ арқалы көрсетейик.

Қатты дене менен суйықлық шегарасындағы фазалар аралық сырт энергия $\sigma_{2.1}$ суйықлық тамшысының қысыў жолы менен өзиниң мәнисин кемейтиўге умтылады. Тамшы ишиндеги молекулалар аралық күшлер хәм суйықлық тамшысының жайылып кетиўине қарыслық көрсетеди. Бул күш сўретте $\sigma_{2.1}$ менен көрсетилген.



Бул үш күш ортасында теппе-теңликтiң орын алыўының шәрти Юнг тәрeпинен шығарылған төмендеги теңлеме менен көрсетилген:

$$\sigma_{3.1} = \sigma_{3.2} + \sigma_{2.1} \cdot \cos \theta \quad (\text{III. 5})$$

Бул теңлемеден пайдаланып, хөллениўдин муғдарлық характеристикасы шет мүйеш конусы екенлигин анықлаймыз:

14-сўрет. Шет мүйеш пенен $\sigma_{3.1}$, $\sigma_{3.2}$ хәм $\sigma_{2.1}$ арасындағы байланыс. 1-хаўа, 2-суйықлық, 3-қатты дене.

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{3.1} - \sigma_{3.2}}{\sigma_{2.1}} \quad (\text{III. 6})$$

Теңлеме (III. 6) Юнг нызамы деп аталады;

Оннан төмендеги жуўмақ келип шығады: суйықлық пенен қатты дене арасында қатты дене теппе-теңлик турақласқанында хөллениў шет мүйеши θ тек сырт шегараның молекуляр тәбиятына байланыслы, бирақ тамшының үлкен кишилигине байланыслы емес (бул теңлемедә $\sigma_{3.1}$ хәм $\sigma_{3.2}$ лерди туппа туўры өлшеўге болмайды, тек олар арасындағы айырма туўралы пикир айтыў мүмкин).

Теңлеме (III. 6) дан көринип турғанындай $\cos \theta$ қаншама үлкен болса, хөллениў соншама күшли болады; егер θ сүйир мүйеш болса, $\cos \theta > 0$; бул жағдайда қатты дене сол суйықлық пенен жақсы хөлленеди; бундай сырт лиофиль сырт есапланады. Егер θ топыр мүйеш болса, $\cos \theta < 0$ болып, бул сырт сол суйықлық пенен жаман хөлленеди, ол лиофоб сырт делинеди. Демек, $\theta = 90^\circ$ ямаса $\cos \theta = 0$ болған халат сыртының лиофинлик ямаса лиофоблық шегарасын көрсетеди.

Хәр қандай зат өзиниң шет мүйеши мәнисине ийе. Мысалы:

Зат	кварц	малахит	геленит	графит	талык	күкирт	Парафин
θ	0°	17°	47°	$55-60^\circ$	69°	78°	105°

Бул қатарда кварцтан парафинге өткен сайын суў менен хөллениў интенсивлиги кемейип барады.

Бул жерде-де таңлап тәсир етиў бақланады: Хәр қандай суйықлық полюсланғанлығы жағынан өзине жақын қатты дене сыртын хөллейди.

Когезия хәм адгезияның муғдарлық характеристикасы.

Белгили фазадағы зат бөлекшелери (атом хәм молекулалар) арасында өз-ара тартысуы күшлериниң пайда болыуы когезия деп аталады. Когезия заттың үзилиўине болған қарсылығын, ишки басымы хәм басқа қәсийетлерин характерлейди. Когезияны жеңиў ушын сарпланатуғын энергия зат кесе кесими бетиниң 1см^2 қа туўры келетуғын жұмыс муғдары менен көрсетиледи. Егер кесим бети 1см^2 болған дене үзилсе, 2см^2 жаңа сырт пайда болады. Сол себепли когезияны жеңиў ушын орынланған жұмыс:

$$A_K = 2\sigma \quad (\text{III. 7})$$

Формула менен аңлатылады (бул жерде σ сыналатуғын ҳаўа менен шегерасындағы сырт керимлиги).

Егер зат пуў халатқа өтсе бул жағдайда зат ишиндеги молекулалар байланыслар үзиледи хәм үзилиў энергиясы белгили заттың пуўға айланыў энтальпиясына тең болады:

$$\Delta H_{\text{пуў}} = \Delta G_{\text{пуў}} + T\Delta S_{\text{пуў}} \quad (\text{III. 8})$$

бул жерде $\Delta G_{\text{пуў}}$ -заттың пуўға айланыў изобар потенциалы, $\Delta S_{\text{пуў}}$ -заттың пуўға айланыў энтропиясы, T -абсолют температура.

Қатты денелердиң пуўға айланыў энергиясы белгили зат кристаллық кереге энергиясына тең болады.

P, T тұрақлы жағдайда теппе-теңлик тұрақласқаннан кейин $\Delta G = 0$ болады, солай етип

$$\Delta H_{\text{пуў}} = T\Delta S_{\text{пуў}} \quad (\text{III. 9})$$

демек заттың пуўға айланыў энтальпиясы қаншелли үлкен болса оның энтропиясыда соншелли үлкен болады.

$$\text{Егер } \Delta S_{\text{пуў}} = \Delta S_0 - R \ln p \quad (\text{III. 10})$$

екенлигин есапқа алсақ суйықтың пуўланыў энтальпиясы қанша үкен болса, оның белгили температурадағы пуў басымы соншелли киши болады; деген жуўмаққа келемиз. Суйықтың қайнау температурсында $p=1$ атм болғаны ушын (III. 10) хәм (III. 9) теңлемелер тийкарында

$$\frac{\Delta H_{\text{пуў}}^0}{T_{\text{қайн}}} = \Delta S^0 \quad (\text{III. 11})$$

теңлемени аламыз. (бунда $\Delta H_{\text{пуў}}^0$ суйықтың пуўға айланыў энтальпиясы, $T_{\text{қайн}}$ оның абсолют қайнау температурасы, ΔS^0 пуўға айланыў ўақтында энтропия өзгериўи). Трутон қағыйдасына муўапық $\Delta S^0 = 7,86$ кЖ/моль (21 ккал/моль), (III. 11) теңлемеден көринип тур. Когезияны суйықтың қайнау температурасы хәм пуўға айланыў ыссылықлары мәнислери менен характерлеў мүмкин.

Енди адгезияны көрип шығамыз. Түрли фазалардағы затлар бөлекшелери арасында өз-ара тәсир күшлериниң пайда болыуы адгезия деп аталады.

Бир заттың сырты басқа түрли заттың сыртына тийгенинде хәм бир-бирине тартылғанында адгезия кубылысы пайда болады. Демек, адгезияда орынланған жұмыс сырт бирлиги ушын есапланады. Адгезияда орынланған жұмысты фазалар аралық сырт қабатты бир-биринен ажыратыў ушын керекли энергия деп қараў мүмкин. Бул жағдайда еки фаза бар болғанлығы ушын фазалар аралық жаңа сырт пайда болады. Нәтийжеде системаның дәслепки еркин энергиясы адгезияда орынланған жұмыс мәнисиндей

кемейеди. Соған қарап Дюпре адгезияда орынланған жұмыс үшін төмендегі теңлемени ұсыныс етті:

$$A_a = \sigma_{2.1} + \sigma_{3.1} - \sigma_{3.2} \quad (\text{III. 12})$$

Бұл жерде A_a -адгезияда орынланған жұмыс, $\sigma_{2.1}$ - бірінші фаза менен қауа шегарасындағы сырт керимлик, $\sigma_{3.1}$ - екінші фаза менен қауа арасындағы сырт керимлик, $\sigma_{3.2}$ - бірінші хәм екінші фазалар аралық сырт керимлик.

Дюпре теңлемеси энергияның сақланыуы нызамының адгезия үшін қолланыуын көрсетеди. Теңлемеден көринип турғанындай, дәслепки компонентлердің сырт керимликлери қаша үлкен хәм фазалар аралық сырт керимлик қанша киши болса, адгезияда орынланатуғын жұмыс соншелли үлкен мәниске ийе болады. Суйықлықлар бир-биринде шексиз ериген жағдайда фазалар аралық сырт керимлик нольге тең болып қалады. Солай етип, еки заттың бир-биринде ериу шәрти:

$$A_a \geq \sigma_{2.1} + \sigma_{3.1} \quad (\text{III. 13})$$

екенлигин көремиз. Когезия энтальпиясы 2σ ға теңлигин есапқа алып:

$$A_a \geq \frac{\sigma_{2.1} + \sigma_{3.1}}{2} = \frac{A_K^I + A_K^{II}}{2} \quad (\text{III. 14})$$

ни аламыз. Бұл жерде A_K^I - бірінші заттың когезия энтальпиясы, A_K^{II} - екінші заттың когезия энтальпиясы. Егер (III.6,7) хәм (III.12) теңлемелерден пайдалансақ, адгезияда орынланған жұмыс үшін төмендегі теңleme келип шығады:

$$A_a = 2\sigma_{2.1}(1 + \text{Cos } \theta) \quad (\text{III. 15})$$

Бұл теңleme тийкарында A_a ны суйықлықтың сырт керимлиги $\sigma_{2.1}$ хәм хөллениу мүйешиниң косинусынан есаплап шығаруы мүмкин. Адгезия қанша күшли көринсе $\text{Cos } \theta$ соншелли үлкен мәниске ийе болады. (III.14) теңлемеден көринип турғанындай, өз-ара теппе-теңликте турған еки фаза бири-биринде ерип кетиуи үшін адгезияда орынланатуғын жұмыстың мәниси белгили фазалар когезия энтальпиялары жыйындысының ярымына тең ямаса оннан үлкен болуы керек. Адгезия кубылысы фазалар аралық сырт керимликтің өз-өзинше кемейуи нәтийжесинде келип шығады; солай етип, адгезия термодинамик тәрәптен өз-өзинше пайда болатуғын процесслер қатарына киреди. Адгезион өз-ара тәсирдің үлкенлиги Ван-дер-Ваальс күшлери мәнислеринен, баслап, тап-таза химиялық байланыс энергияларына шекем болуы мүмкин.

Қадағалау сораулары.

1. Сырт қабатты характерлеуши үлкенликлер үшін Гиббс-Гелмгольц теңлемесин қолланып суйықлық сыртының улыума энергиясы температураға байланыслы емеслигин түсиндирип бериң.

2. Жаңа сырт пайда болуында энтропия қалай өзгередиди?
3. Г.Т.Антонов қағыйдасы неден ибарат?
4. Қатты денелердің сырт керимликлери хаққында не билесиз?
5. Хөллениу кубылысы, шет мүйеш түсиниклерин баянлап бериң?
6. Когезия хәм адгезия муғдарлық жағынан қалай характерленеди?

Әдебиятлар.

1. Нурымбетов Б. Лекция топламы.
2. Ахмедов К.С.,Рахимов Х.Р. коллоид химия Т. 1992ж.
3. Воюцкий С.С. курс коллоидной химий М.1985 г.
4. Фролов Ю.Г. курс коллоидной химий 1989 г.

Лекция 7. Хөллениу ыссылығы.

Жоба:

1. Хөллениу ыссылығы.
2. Капиллярларда суйықлық сыртының өзгеріуі.
3. Сферикалық сыртларда химиялық потенциал хәм пуу басымы.
4. Суйықлықлардың жайылып кетиуі.

Хөллениу ыссылығы.

Хөллениу сырт энергияның кемейіуі менен пайда болатуғын өз-өзинше өтетуғын процесс. Бирер адсорбент суйықлыққа батырылғанда хөллениу ыссылығы бөлинип шығады. Оның мәніси:

$$Q = S_{\text{сал}}(E_1 - E_2) \quad (\text{III.16})$$

менен көрсетиледи. Бул жерде $S_{\text{сал}}$ адсорбенттиң салыстырма сырты, E_1 -адсорбенттиң адсорбент-хауа шегерасындағы толық сырт энергиясы, E_2 -адсорбенттиң адсорбент-суйықлық шегерасындағы толық сырт энергиясы.

Дефференциал хәм интеграл хөллениу ыссылықлары болады. Бул ыссылықлардың мәніслери қатты денени хөллейтуғын суйықлық муғдарларына байланыслы. Дифференциал хөллениу ыссылығын төмендегише баянлауға болады.

Белгили (χ) муғдар бөлшеклерди адсорблап алған суйықлық сыртына шексиз аз муғдар суйықлық қосылғанында бөлинип шығатуғын ыссылық муғдары $Q \chi^d$ - дифференциал хөллениу ыссылығы деп аталады.

Оның үлкенлиги $J^* \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$ лар менен аңлатылады. Қатты дене сыртына тамызылған тамшы үстине және тамшылар қосылып барғанында системаның дифференциал хөллениу ыссылығы кемейип барады. Солай етип, дифференциал хөллениу ыссылығының максимал мәніси қатты дене сыртындағы суйықлық муғдары нөлге тең жағдайдағы хөллениуға, яғный фазалардың ажыралыу шегарасына мууапық келеди. Бул мәніс экстраполяция усылында анықланады. Дифференциал хөллениу ыссылығы мудама оң мәніске ийе, себеби хөллениу уақтында хәр сапар ыссылық бөлинип шығады. Сырт суйықлықтың жекке-жекке молекулалары қабаты (мономолекуляр қабат) менен толғанында $Q \chi^d$ нольге тең болады.

Термодинамик талқылаулар жүритиу нәтижесинде дифференциал хөллениу ыссылығы таза адсорбция ыссылығына тең екенлиги анықланды.

Интеграл хөллениу Q_i ыссылығы дегенде сырт бирлигине χ муғдар суйықлық бирлигинде бөлинип шығатуғын ыссылық муғдарын түсиниу керек.

Белгили сырт пенен қанша көп муғдардағы суйықлық өз-ара тәсирлесесе, сонша көп интеграл ыссылық бөлинип шығады. Интеграл хөллениу ыссылығы менен дифференциал хөллениу ыссылығы арасында төмендеги байланыс бар:

$$Q_i = \int_0^x Q_d dx$$

Егер берилген суйықлық муғдары сырт пенен өз-ара тәсирлесетуғын муғдардан артық болса, бул жағдайда бақланатуғын интеграл ыссылық туппа-тууры хөллениу ыссылығы деп жүргизиледи.

Сыртта мономолекуляр қабат пайда болғанында Q_i толық хөллениу ыссылығына тең болады. Улыуа сырты үлкен болған системалар (унтақ хәм геуек) денелердиң хөллениу ыссылығы $J/\text{м}^2$ ямаса $J/\text{г}$ менен аңлатылады. Көбинше оның мәніслери 5-1000 $J/\text{г}$ этирапында болады. Хөллениу уақтында ыссылық шығарғаны себебли суйықлық көлеми үлкенлениуіне тийкарланып тәжирийбеде хөллениу ыссылығын анықлау мүмкин. Буның ушын Дьюар ыдысын алып оның ишине капилляр найшаға бекитилген пробирка түсириледи, бул пробиркаға бир-биринен бөлинген сыналатуғын суйықлық хәм қатты дене жайластырылған болады.

Капилляр найшаға көлеми ыссылықтан үлкейетуғын суйықлық (мысалы, Толуол) салынған хәм найша дәрежеленген болады. Пробирка шайқатылғанда хөллеуши суйықлыққа хөллениуши қатты дене (әдетте унтақ халатта) тийгенинде хөллениу ыссылығы шығыуы себепли капилляр найшадағы толуюлдың қәдди көтериледи. Бундағы бәлентликти (бийикликти) өлшеп, хөллениу ыссылығын есаплап шығаруы мүмкин.

Температура жоқарылауын арнаулы термометр ямаса термопара жәрдеминде өлшейтуғын арнаулы колориметрлер жәрдеминде хөллениу ыссылығын анықлау мүмкин.

Төмендеги кестеде флоридиннің түрли еритиушилерде хөллениу ыссылықлары көрсетилген

1-кесте
Флоридиннің түрли еритиушилерде хөллениу ыссылықлары.

Хөллениуш зат	еритиуши	Хөллениу ыссылығы Ж/г есабында
Флоридин	Ацетон	
Флоридин	Этилацетон	
Флоридин	Хлороформ	
Флоридин	Бензол	
Флоридин	Тетрахлорметан	
Флоридин	Лигроин (60 ⁰ тан80 ⁰ ға шекем) болған фракция	

Полярлы молекулалардан ибарат затлардың полярлы еритиушилердеги хөллениу ыссылығы үлкен болады, полярсыз молекулалардан дүзилген затлар болса полярсыз суйықлықларда үлкен хөллениу ыссылығын пайда етеди.

Затлардың хөллениу ыссылығына оның салыстырма сырты жүдә үлкен тәсир көрсетиуине тийкарланып П.А. Ребиндер бирер заттың полярлы суйықлық (мысалы суу) менен өз-ара тәсирлесиу интенсивлигин характерлеу ушын өлшеу сыпатында белгили зат сууда хөллениу ыссылығы Q_1 диң углеводородларда хөллениу ыссылығы Q_2 ге салыстырмалы а дан пайдаланыуды усыныс етеди.

$$a = \frac{Q_1}{Q_2}$$

Егер $a > 1$ болса, сырт гидрофиль, $a < 1$ болса сырт гидрофоб болады.

Қатты денениң суйықлық пенен хөллениуине тийисли түрли процесслерде газ фаза (ямаса бослық) менен суйықлық шегерасындағы сырт сферик (дөңис ямаса ойыс) формасынға ийе болғанлықтан капилляр басым келип шығады.

Суйықлыққа капилляр найша батырылғанында найша ишиндеги сырт дөңис болса, сыртта турған молекуланы суйықлық ишине тартатуғын молекулалар саны тегис сырттағыға қарағанда көбирек болады. Солай етип ойыс сырт болған жағдайда молекулалар арасындағы өз-ара тартысуы күшлирек аңлатылады.

Сол себепли қатты дене хөлленигенинде суйықлық сыртының тегис халаты менен сферик халатындағы пайда болатуғын басымлар арасында капилляр басым деп аталатуғын айрым басым келип шығады. Оны ΔP менен белгилесек, төмендеги теңлемеге ийе боламыз:

$$\Delta P = P_{\text{сфер.сырт}} - P_{\text{тегис.сырт}} \quad (\text{III. 17})$$

(бунда $P_{\text{сфер.сырт}}$ – сферик сыртлы суйықлық басымы, $P_{\text{тегис.сырт}}$ – тегис сырт пайда етиуши суйықлық басымы)

Лаплас турақлы температурада усы мәселени үйренип, капилляр басым еки үлкенликке байланыслы екенлигин көрсетти. Олардан бири суйықлықтың сырт керимлиги, екіншиси суйықлық қатты денени хөллегенде пайда болатуғын сферик сырттың радиусы болады Лаплас тапқан теңлеме төмендегиден ибарат.

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad (\text{III. 18})$$

бул жерде σ -сырт керимлик, R -сферик сырт радиусы. Бул теңлемеден көринип тур, тегис сырт пайда болганында $\Delta P = 0$ болады (себеби $R = \infty$; $\frac{1}{\infty} = 0$), дөңс сыртлы халат ушын $\Delta P > 0$; ΔP оң мәниске, ойыс сыртлы халатта терис мәниске ийе болады.

Лаплас теңлемесинин көрсетиуинше, көлемлик фазалар арасында капилляр басым ΔP сырт керимлик σ жоқарылауы менен артады, бирақта сферик радиус жоқарылағанда ΔP кемейеди. Және соныда айтып өтиу керек, Лаплас теңлемесине тийкарланып суйықлықлардың сырт керимлигин өлшеу ушын көбикшелердин ең үлкен басымын анықлау методы дөрөтилген.

Мысалы, пуу фазада суу тамшысының радиусы $R=10^{-3}$ см болса, капилляр басым кандай болады?

Шешими. Лаплас формуласы $\Delta P = 2\sigma / R$ ден пайдаланып ΔP ны есаплаймыз:

$$\Delta P = \frac{2 * 73}{10^{-3}} = 73,2 * 10^3 \text{ дина/см}^2 \text{ ямаса } 114 \text{мм сынап бағ. Демек суу менен теппе-}$$

теңликте турған суу тамшысы ишиндеги басым пуу фазадағы басымнан 114 мм сынап бағ. балентлигине шекем үлкен екенлигин таптық.

Капиллярларда суйықлық сыртының өзгериуи.

Егер капилляр эйнекти хөллеитугын суйықлық ишине батырылса, капиллярда суйықлық көтерилип, оның сырты ойыс формасында болады. Ойыс сырт астындағы суйықлық басым тегис сырт астындағы суйықлық басымынан киши болады. Усының нәтийжесинде көтерилюши күш пайда болады; суйықлық бағанасының ауырлық күши көтерилюши күшке теңлескенше суйықлық най бойлап көтерилип, h бийикликте көтерилюден тоқтайды.

Суйықлық сыртының ең төменги точкаы мениск деп аталады.

Капилляр найша радиусын r , суйықлық менсика радиусын R , хөллениу мүйешин θ , сырт керимлигин σ хәриплери менен белгилеп (15-сүүрет) Олар жәрдемінде h арасындағы муғдарлық байланыс табылған.

Суйықлық эйнекти толық түрде хөллегенде төмендегише теңлеме пайда болады.

$$h = \frac{2\delta}{rgd} \quad (\text{III. 19})$$

бул жерде d -суйықлық тығызлығы, суу ушын $d=1\text{ч/см}^3$, $\delta =73 \text{ эрг/см}^2$ $g=981\text{см/сек}^2$. Бул теңлеме Жюрен теңлемеси деген ат пенен айтылады. Суйықлықтың капилляр найшада көтерилюине тийкарланып сырт керимликти анықлаудың ең әхмийетли методы табылған. Оның ушын төмендеги формула қолланылады:

$$\delta = \sigma_0 \frac{hd}{h_0 d_0}$$

бул жерде δ - анықланыуы керек болған суйықлықтың сырт керими, h -оның капилляр найша ишинде көтерилю бийиклиги, d -тығызлығы, σ_0 -суудың сырт керимлиги, h_0 -суудың көтерилю бийиклиги, d_0 -суудың тығызлығы.

Суйықлықлардың жайылып кетиуи.

Егер бир сыртқа бир тамшы суйықлық тамызылса, гейде сыртқа жайылып кетеди, гейде сол тамызылған орында тура береди. Тамызылған суйықлықтың жайылуына себеп тамшы менен сырт арасында Юнг таңлемеси (III. 5) не сәйкес теппе-теңлик турақласады; бирақта еки жағдайда да системаның еркин энергиясы минимум мәниске ийе болатуғын жағдайға ериседи.

Тамшы дене сыртына жайылып кетиуі үшін тамшы заты менен сыртты пайда еткен зат арасындағы адгезион эффект усы суйықлық бөлешелери арасында когезион эффекттен артық болыуы керек.

$$A_a > A_k \quad (\text{Ш. 20})$$

егер $A_a - A_k$, айырма оң мәніске ийе болса, суйықлық дене сыртында жайылып кетеди. Кери жағдайда тамшы жайылып кетпейди. Гаркинс бул айырманы суйықлықтың жайылып кетиуі коэффициенті деп атады.

$$f = A_a - A_k = \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} - \sigma_{2,1} \quad (\text{Ш. 21})$$

20°C да гейбир суйықлықтардың суу сыртында жайылып кетиуі коэффициентлери. (Горкинс бойынша)

Жайлатуғын суйықлық	f, эрг/см ²	Жайлатуғын суйықлық	f, эрг/см ²
Н-проопил спирт	49,0	Моноидбензол	-8,8
Н-октил спирт	36,7	Водород сульфид	-6,9
Олейн кислота	24,6	Монобромбензол	-3,3
Хлор бензол	2,3	Медицинада қолланылатуғын	-13,5
Октан	0,2	вазелин майы	

9-кестеде гейбир затлардың суу сыртында жайылып кетиуі коэффициентлери келтирилген.

Температура көтерилгенде көбинше адгезия эффекти күшейип когезия эффекти төменлейди. Бул жағдайда жайылып кетпейтуғын суйықлықтың тамшысы жайылып кетиуі, хөллемейтуғын суйықлық хөллейтуғын болып қалыуы мүмкин. Буннан басқа суйықлыққа адгезияны күшейтириуіши гейбир қосымшалар қосылғанда да жайылмайтуғын суйықлық жайылатуғын болып қалады. Мысалы, суу сыртында жайылмайтуғын суйықлыққа полярланған затлар қосылса, жайылмайтуғын суйықлық тамшысы жайылып кетеди. Суу сыртында өз-өзинше жайытуғын суйықлық молекуляр-кинетик күшлер тәсири менен суудың сыртына тарқалып, мономолекуляр қабат пайда етеди. Егер суу сыртына суйықлық көп муғдарда қуйылған болса, мономолекуляр қабат пайда болғаннан кейин артып қалған суйықлық сырттың бир орында тамшы формасында (формуласында) орналасып қалыуы мүмкин.

Қадағалау сораулары.

1. Хөллениуі ыссылығын түсиндирип бериң?
2. Суйықлықтың капилляр басымы неден ибарат?
3. Лаплас теңлемеси нелерге тийкарланған? Нызам қалай баянланады?
4. Суйықлық сырты капилляр найларда қандай көринислерде болады? Жюрен теңлемесин жазып бериң?
5. Юнг теңлемеси қандай үлкенликлер арасындағы байланысты көрсетеди?
6. Суйықлықтың суу сыртында хәм басқа сыртларда жайылып кетиуі жағдайларын түсиндирип бериң?
7. Суйықлықтың жайылып кетиуі коэффициенті дегенде нени түсинесиз?
8. Суйықлықтың суу сыртында жайылуына сырт-актив затлар қандай тәсир көрсетеди?

Әдебиятлар.

1. Нурымбетов Б. Лекция топلامы.
2. Ахмедов К.С., Рахимов Х.Р. коллоид химия Т. 1992ж.
3. Воюцкий С.С. курс коллоидной химий М.1985 г.
4. Фролов Ю.Г. курс коллоидной химий 1989 г.

Лекция 8. Қатты дене-газ шегерасындағы адсорбция

Жоба:

1. Улыўма түсиник (характеристика)
2. Адсорбцион теппе-теңлик.
3. Адсорбция ыссылығы.
4. Қатты дене сыртындағы адсорбция.
5. Фрейндлих формуласы.
6. Ленгмюрдың мономолекуляр адсорбция теориясы.

Адсорбция туўралы улыўма түсиник.

Барлық дисперс системаларда дисперс фаза бөлекшелери сыртында еркин энергия запасы болады. Сырт энергия өзи тәбияты жағынан потенциал энергия болғаны ушын термодинамиканың екінши нызамына муўапық ҳәр қандай дене өзиниң сырт энергиясын мүмкин болғанынша кемейтириўге умтылады; дене сыртында еркин энергияны кемейтиретуғын процесслер пайда болады. Соның ушында коллоид (хәм улыўма дисперс) системалар термодинамик жақтан турақсыз системалар есапланады; Оларда мудамы дисперс фаза бөлекшелери сыртын кемейтетуғын процесслер (процесслар мысалы коагуляция) пайда болыўы мүмкин.

Сырт энергияның кемейиўине алып барыўшы процесслардан бири суйықлық ямаса қатты дене сыртында басқа затлардың жыйналыў кубылыслары болады. Суйықлық ямаса қатты дене сыртында басқа затлар молекулалары, атомлары ямаса ионлары топланыўы адсорбция делинеди. Улыўма затқа сыртқы орталықтан басқа затлардың жутылыўы сорбция делинеди.

Өз сыртына басқа затлар бөлекшелерин тутқан затлар адсорбент (сорбент), жутылған зат адсорбтив (сорбтив) деп аталады. Мысалы, аммиаклы ыдысқа қыздырып, кейин суўытылған көмир салынса, көмир аммиакти жутып, оның басымын кемейтеди. Көмир басқа (H_2S , CO_2 т.б.) газларды-да жута алады. Әсиресе ҳаўасыз жерде қыздырылған, яғный активленген көмир газлерди жақсы жутады, себеби көмирдиң актив сырты артады. Академик Н.Д. Зелинский активленген көмирдиң адсорблаў қәсийетине тийкарланып, биринши дүнья жүзи урысы ўақтында противогазди ойлап тапқан.

Адсорбцияға тийисли биринши илимий изертлеў жумыслары рус алымы Т.Е. Ловиц аты менен байланыслы. Ол 1792-жылы еритпелерди түрли қосымталардан тазалаў ушын қатты адсорбент тийкарында көмирден пайдаланды.

Адсорбция кубылысы тек көмирге ғана емес, басқа барлық геўек затларға да тән қәсийет. Мәселен түрли геллер, өз сыртына ҳәр түрли бояўларды жутады.

Жутылған зат бөлекшелери хәмме ўақыт зат сыртында тура бермейди, гейде жутыўшы заттың ишки тәрәпинеде диффузияланыўы мүмкин. Егер зат қатты дене сыртына жутылса, бул кубылыс адсорбция (ямаса өз-ара химиялық тәсир болмаса физикалық адсорбция) деп, оның ишки бөлиmine (көлемине) жутылғанда адсорбция деп аталады.

Егер зат гетероген системада (мысалы, газ бенен адсорбент арасында) болатуғын химиялық реакция себепли жутылса, бул кубылыс хемосорбция (ямаса активленген адсорбция) делинеди. Хемосорбция ўақтында жаңа фаза пайда болады. Хемосорбция көбинше, қатты денениң барлық көлемине тарқалады. Нейтрон извест пенен сульфит ангидрид арасындағы хемосорбция буған мысал бола алады. Хемосорбция реакция тезлигине хәм адсорбтивтиң реакция өнимлери қабаты арқалы диффузияланыўына байланыслы болғаны ушын хемосорбция тезлиги үлкен шегерада өзгерип турыўы мүмкин. Хемосорбция, әдетте қайтымсыз процесслер қатарына киреди. Бул жағдайда адсорбцияның ыссылық эффекти химиялық бирикпелердиң пайда болыў ыссылықларына жақын келеди. Гейде өз критик температурасынан төмен температурадағы газ сорбция ўақтында қатты дене геўеклеринде (капиллярларда) конденсатланып суйықлыққа айланады. Бул кубылыс капилляр конденсация делинеди.

Егер сұйықтық адсорбент сыртын жақсы қалғанда, адсорбенттегі капилляр ишінде ойыс мениск пайда болады, кейін ала қалған пуу ұсы мениск үстінде сұйықтыққа айланып, адсорбенттің барлық геуеклерін сұйықтыққа толтырады. Капилляр конденсация екілемши қубылыс болып, оның пайда болуында адсорбцион күшлер (яғнай қатты сырт пенен пуу молекулалары арасындағы тәсир күшлери) қатнаспайды, бирақта сұйықтықтың ойыс менсикине пуудың тартуы тийкарғы ролди ойнайды. Капилляр конденсация үлкен тезликке ийе; ол бир неше минут дауам етеди хэм тоқтайды.

Адсорбланған газ қатты дене сыртында бир ямаса бир неше қатлам молекулалардан ибарат болуы мүмкин. Соған қарап адсорбланыу мономолекуляр ямаса полимолекуляр адсорбланыу деп аталады.

Газ ямаса пуу физикалық адсорбланғанда төмендеги төрт белги күтиледі:

1. Адсорбция дерлик үлкен тезлик пенен барады; 2. Адсорбция қайтымлы процесс болады; 3. Температура көтерилгенинде адсорбланыу кемейеди; 4. Адсорбцияның ыссылық эффекти мәнис жағынан сұйықланыу ямаса пууланыу ыссылықларына жақын болады.

Адсорбция қубылысы қатты дене менен сұйық дене ортасында, қатты дене менен газ ортасында, сұйықтық пенен газ ортасында хэм бир-биринде аз ерийтуғын еки сұйықтық ортасында пайда болуы мүмкин.

Адсорблау дәрежеси жутуышы хэм жутылыушы затлардың тәбиятына, температураға, газдің басымына (ямаса еритпенің концентрациясына), сондай-ақ адсорбенттің салыстырма сыртына байланыслы болады.

Ерипеден заттың адсорбланыуын анықлау үшін:

$$\Gamma = \frac{n(N_0 - N)}{mS_{cal}} \quad (W.1)$$

формуладан пайдаланылады. Бул жерде Γ -адсорбция, n -еритпедегі заттың улыуа моль саны, N_0 -заттың еритпедегі адсорбцияға шекемги моль бөлими, N -адсорбциядан кейинги моль бөлими, m -адсорбент массасы.

Газ хэм сұйықтықлардың қатты денеге адсорбланыуын өлшеу үшін (егер адсорбент салыстырма сырты $10\text{ м}^2/\text{г}$ нан үлкен болса) адсорбент түрінде тәжирийбеден алдын хэм кейін туппа-тууры тартылады (өлшенеди,) кейін адсорбция есаплап табылады. Адсорбция кинетикасы (яғнай адсорбцияның уақыт бойынша өзгериси) Мак-Бен хэм Бақр усыңған пружиналы тәрезиде анықланады.

Бунда шише най ишиндеги пружинаға илинген шише кесешеге адсорбент салынады. хэм найдағы хауа сорып алынады. Кейін найға адсорбцияланатуғын зат пууы жибериледи. Адсорбент пууға тойынғаннан кейін оның массасының артыуына (пружинаның созылыуына) қарап адсорбентке жутылған пуу муғдары анықланады.

Газдың сұйықтық арасында адсорбланыуы туппа-тууры өлшенбейди. Бул жағдайда сұйықтықтың сырт керимлигин өлшеп, буннан кейинги параграфлардан келтирилген Гиббс теңлемеси тийкарында адсорбция есаплап шығарылады.

Адсорбцияның екінши характеристикасы адсорбция уақтынан ибарат.

Адсорбланған молекула адсорбцион қабатта қанша уақыт дауамында тура алыуы (жасауы) адсорбция уақты деп аталады, бул үлкенлик адсорбланған молекуланың адсорбент сыртында қанша уақыт туруыын көрсетеди. Егер молекула менен сырт арасында хеш қандай тартысуу күшлер пайда болмаса, бул уақыт үлкенлиги молекуланың тербелиу дәуири, яғнай 10^{-12} - 10^{-13} секунд шамасында болады, уақыт t_0 менен белгиленеди. Егер молекула менен сырт арасында тартысуу күшлери пайда болса молекуланы сыртта услап турған күшти жеңиу үшін керекли энергия алғанда ғана молекула сырттан бөлинип кетеди. Молекула бул энергияны ыссылық эффектін флуктуациясы арқалы алыуы мүмкин. 1824-жылы С.Я.Френкель адсорбция уақты менен температура арасындағы байланыс үшін теңleme усинды. Адсорбция уақты Френкель теңлемесине

$$t = t_0 \frac{Q}{IRT} \quad (W. 2)$$

муўапык өзгереді; бул жерде Q – молекула менен сырт арасындағы өз-ара тәсір энергиясы (адсорбцияның моляр ыссылығы), $t_0 = 10^{-13} - 10^{-12}$ сек, яғный молекула менен сырт арасында хеш қандай тартысуы күшлери пайда болмаған жағдайдағы адсорбция уақты.

Адсорбцион теппе-теңлик.

Адсорбция қубылысында суйықлықтың пуўланыуы, заттың суўда ериуи усаған қайтымлы процесс бул жерде бир-бирине қарама-қарсы еки процесс болады: биреуи заттың жутылыуы болса, екіншиси жутылған заттың адсорбент сыртынан шығып кетиуи (яғный десорбция) болады.

Хәр қандай қайтымлы процессдеги сыяқлы, бул жерде де жутылыу процессы дәслеп тез (барады) өтеди, кейин ала жутылыу хәм ажыралып шығыу процессларының тезликлери теңлесип, система адсорбцион теппе-теңлик жағдайына келеди. Әдетте адсорбцион теппе-теңлик жүдә тез (секундлар гейде минутлар даўамында) турақласады. Мысалы, майда көмир сыртында CO_2 ниң адсорбцияланыу теппе-теңлиги 20 секундтан кейин O_2 жутылғанда 2,5 сааттан кейин турақласады. Егер адсорбцион теппе-теңлик узак уақыт турақласаса, адсорбция басқа түрли процесслар менен курамаласқан деўге болады.

Адсорбцион теппе-теңликте динамик теппе-теңлик болып есапланады. Адсорбцион теппе-теңлик жағдайы температура өзгерсе өзгереді.

Адсорбция процесси ыссылық шығаруы менен өтеди. Адсорбция уақтында бөлинип шығатуғын ыссылық адсорбция ыссылығы делинеди.

Адсорбцион теппе-теңликтің жылысуы да Ле-Шателье принципине бойсынғанлы себепли температура көтерилгенинде теппе-теңлик зат аз жутылатуғын тәрепке қарап жылысады. Десорбция процесси, керисинше, ыссылық жутылыуы менен өтеди. Сол себепли температураны көтеріу арқалы адсорбентке жутылған затты қайтадан көбирек шығаруы мүмкин. Егер адсорбент пенен адсорбтив ортасында химиялық реакция пайда болса, (хемосорбция) адсорбцион теппе-теңлик турақласпайды, бул жағдайда адсорбция қайтымсыз процесс характерине ийе болады.

Адсорбция ыссылығы хәм энтропиясы.

Физикалық адсорбцияда да, хемосорбцияда да ыссылық эффекти күтиледі (байқалады), яғный ыссылық шығады. Хемосорбцияда бөлинип шығатуғын ыссылық муғдары химиялық реакциялардың ыссылық эффектине жақын болады. Физикалық адсорбцияда бөлинип шыққан ыссылық колориметрлер жәрдемінде өлшенеди. Бирақ та бунда алынған нәтижелер шамаламай болады, себеби адсорция хәмде ыссылық шығыуы ұзақ уақытқа созылады. Адсорцияның интеграл ыссылығы хәм дифференциал ыссылығы деген түсиниклер киритилген. 1г адсорбентке газ ямаса пуў жутылғанда шыққан улыўма ыссылық муғдары адсорбцияның интеграл ыссылығы делинеди хәм төмендеги формула бойынша табылады:

$$q_{int} = \frac{Q}{m}$$

бунда Q -бөлинип шыққан ыссылық муғдары (Ж), m -адсорбент массасы (г). Адсорбентке белгили муғдарда зат жутылғаннан кейин және 1 моль жутылғанда бөлинип шыққан ыссылық адсорбцияның дифференциал ыссылығы делинеди, яғный $q_{диф} = dq/dn$. Адсорбция ыссылығы белгили газдиң конденсация ыссылығынан бир қанша үлкен болады. Адсорбция ыссылығы менен газ басымы арасыда төмендеги байланыс бар:

$$Lg = \frac{P_2}{P_1} = \frac{q}{2,303 \cdot R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ямаса} \cdot q = \frac{2,303RT_1T_2}{T_1 \cdot T_2} Lg \frac{P_2}{P_1} \quad (W.3)$$

$$q_{\text{диф}} = dq/dn$$

бул жерде P_1 -температура T_1 ге тең болғанында турақласқан адсорбцион теппе-теңлик халатындағы газ басымы; P_2 - T_2 де турақласқан адсорбцион теппе-теңликтеги газ басымы; q -адсорбцион ыссылық; R -универсал газ константасы.

Адсорбцион ыссылығын жүдә сезгир адиабатик хәм изотермик колориметрлер жәрдемінде анықлау мүмкин. Адсорбция ўақтында ыссылық жүдә аз муғдарда ақырын бөлинип шығады. Сол себепли адсорбция ыссылығын анықлауда бир қатар экспериментал қыйышлылықларды жеңиўге туўра келеди.

Адсорбланыў процессине статистик механика методларын қолланыў нәтийжесинде конфигурацион интеграл хәм конфигурацион дифференциал энтропиялар ушын төмендеги аңлатпалар алынған.

$$\text{Интеграл энтропия: } S_u = -K \left[\frac{1-O}{O} \ln(1-O) + \ln O \right] \quad (W. 4)$$

бул жерде Θ -сырттың молекулалар менен бәнт болған бөлими

$$\text{Больцман константасы: } K = \frac{R}{N}$$

Дифференциал энтропия

$$S_d = -k \ln \frac{O}{1-O} \quad (IV. 5)$$

Қатты дене сыртындағы адсорбция.

Қатты денедә суйықлық сыяқлы сырт энергия хәм сырт керимлигине ийе. Бирақ та хәзиринше қатты денениң сырт керимлигин анық өлшеу усылы белгили емес. Түрли усыллар менен табылған нәтийжелердиң көрсетиўинше мысалы BaSO_4 тиң сырт керимлиги 1250 эрг/см^2 ға, PbF_2 ники 900 эрг/см^2 қа, CaF_2 ники 2500 эрг/см^2 кә тең.

Қатты дене сыртында газдиң адсорбцияланыўын муғдар жағынан характерлеу ушын газ басымының кемейиўи ямаса адсорбент массасының артыўи өлшенеди.

Адсорбенттиң сырт бирлигине (1 м^2 қа) жутылған заттың моль есабындағы муғдары салыстырма адсорбция делинеди.

Салыстырма адсорбцияны табыу ушын адсорбцион теппе-теңлик ўақтында жутылған зат муғдарын (моль есабында) адсорбент сыртына бөлиу керек:

$$\Gamma = \frac{X}{\sqrt{S}}$$

бул жерде Γ -саластырма адсорбция, X -жутылған зат муғдары, S -адсорбент сырты.

Бирақта қатты геўек адсорбентлердиң (көмир, силикогел х.т.б.) сыртын өлшеу жүдә қыйын болғанлықтан әмелде салыстырма адсорбцияны табыуда жутылған зат муғдары адсорбент массасына бөлинеди:

$$\Gamma = \frac{x}{m}$$

Бул жерде x -жутылған заттың грамм есабындағы массасы, m -адсорбенттиң грамм есабындағы алынған массасы.

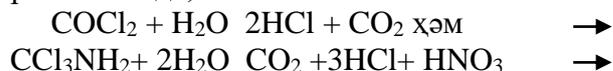
Хәр қандай адсорбент белгили муғдардан (өзине тән) артық затты жута алмайды. Заттың сырт бирлигине (1 м^2 қа) жутылуы мүмкин болған ең көп муғдарда максимал салыстырма адсорбция делинип Γ_∞ менен белгиленеди.

Қатты денелерде болатуғын адсорбция қубылысын изертлеу нәтийжесинде полярланған адсорбентлер полярланған затларды хәм ионларды жақсы адсорблауы, полярланбаған адсорбентлер полярланбаған затларды жақсы адсорблауы анықланған.

Егер полярланбаған адсорбент сыртында COOH , OH , NH_2 хәм соларға усаған полярланбаған группасы болған органик затлар еритпедде адсорбцияланса, бул молекулалардың полярланбаған радикаллары адсорбентке бағдарланған жағдайда молекуланың полярланған группалары полярланған суйықлыққа қарап бағдарланады. Егер жутылыўшы затта адсорбент қурамындағы атом ямаса атомлар группасы болса, ол зат жақсы адсорбланады. Полярланған хәм гетореген адсорбентлердиң сырты суўды жақсы, бирақта бензолды (полярланбаған) жаман адсорблайды, булар гидрофиль адсорбентлер делинеди. Керисинше, адсорбент суўды жаман, ал бензолды жақсы адсорблаган болса, гидрофоб (лиофоб) адсорбент делинеди. Мысалы, көмир гидрофоб адсорбентлердиң типик ўәкили, ал силикагель гидрофиль адсорбентлердиң ўәкили есапланады.

Адсорбция процессы химиялық технологияда үлкен роль ойнайды. Мысалы, газ араласпаларын ажыратып тазалаўда актив көмир, силикогель, коллоид затлар усаған адсорбентлер колланылады. Адсорбциядан Кокс газларынан бензол алыўда пайдаланылды. Буның ушын актив көмир менен толтырылған адсорберге адсорбент тойынғанша газ араласпасы жибериледи. Кейин адсорберге 100°C лы суў пуўы бериледи, суў пуў көмирге тутылған бензолды қысып шығады. Нәтийжеде бензол хәм суўдан ибират система пайда болады: бензол суўда еримеслиги ушын енди бензолды ажыратып алыў қыйын болмайды. Газлар араласпасын ажыратыўда избе-из дисорбция өткериледи. Дәслеп төмен температурада газлар араласпасы адсорбентке туттырылады. Кейин әсте-ақырын қыздырылғанда газлар өзиниң қайнаў температурасына муўапық адсорбенттен шыға баслайды. Усылай етип гелий хәм басқа энерт газлар алынады.

Органик затларды реңли қосымталардан тазалаўда да активленген көмир колланылады. Мысалы, фосген хәм хлорпикринлердиң тарқалыў реакцияларында активленген көмир катализатор сыпатында;



қолланылады.

Қадағалаў сораўлары

1. Адсорбция, сорбция физикалық хәм химиялық адсорбция, капилляр конденсатланыў түсиниклерине баянлама бериң?
2. Газ хәм пуўлар физик адсорбиленгенде қандай белгилер байқалады?
3. Газ хәм суйық затлардың қатты денеге адсорбцияланыўын қандай методлар менен анықлаў мүмкин?
4. Адсорбиленіў теппе-теңлиги неден ибарат?
5. Адсорбцияның интеграл хәм дифференциал ыссылығына баянлама бериң? Адсорбция ыссылығы менен газ басымы арасында қандай байланыс бар?
6. Максимал салыстырма адсорбция деп не ушын айтылады?

Әдебиятлар.

1. Нурымбетов Б. Лекция топламы.
2. Ахмедов К.С., Рахимов Х.Р. коллоид химия Т. 1992ж.
3. Воюцкий С.С. курс коллоидной химий М.1985 г.
4. Фролов Ю.Г. курс коллоидной химий 1989 г.

Лекция 9. Адсорбция хаққында теориялар.

Жоба:

1. Фрейдлих формуласы.
2. Ленкюрдин мономолекуляр адсорбция теориясы.
3. Полянидин полимолекуляр адсорбциялануы теориясы.
4. БЭТ теориясы.

Фрейдлих формуласы.

Турақлы температурада қатты адсорбент сыртына жутылған газ ямаса ериген зат муғдары менен адсорбент массасы арасындағы байланыс Фрейдлихтин адсорбция теңлемеси деп аталатуғын төмендеги эмперик формула менен аңлатылады:

$$\frac{\chi}{m} = kC^{\frac{1}{n}} \quad (\text{IV.6})$$

бул жерде χ – жутылған заттың грамм есабындағы муғдары, m -адсорбенттин грамм есабында алынған массасы; C - еритпенің адсорбион теппе-теңлик ўақтындағы концентрациясы, k -хәм n -тәжірийбеден табылатуғын турақлы мәнислер. k адсорбциялануышы зат тәбиятына байланыслы. Егер $C=1$ хәм $m=1$ болса, $k=x$ болады. n ниң мәниси 1,5 пенен 5 арасында болады.

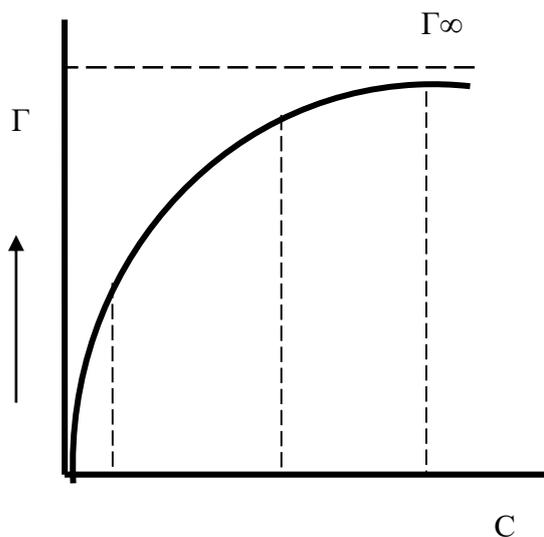
Турақлы температурада адсорбцияланған зат муғдарының концентрацияға (C) ямаса басымға (P) байланыслығын көрсетиўши графиклер адсорбция изотермалары делинеди.

16-сүүретте адсорбция изотермасының графиги көрсетилген, бунда абсцессалар көшерине еритпенің концентрациясы, ординаталар көшерине тәжірийбеде табылған салыстырма адсорбция қойылған.

Еритпе концентрациясы төмен болғанда адсорбцияның тез артыўы графиктен көринип тур. Концентрация үлкенлегенинде адсорбция аз артады, белгили бир концентрациядан кейинде, концентрация артып барсада, адсорбция өзгермей қалады.

Фрейдлих формуласы тийкарында адсорбцияны есаплаўдан алдын усы формулаға кирген k хәм n константалардың сан мәнислерин табыў керек болады. Оларды табыў ушын, көбинше график усылынан пайдаланылады, k хәм n ди график усылында табыў ушын Фрейдлих формуласын логарифлик формуласында (формуласында) жазамыз.

$$\text{Lg} \frac{x}{m} = \text{Lg}k + \frac{1}{n} \text{Lg}C$$



16-сүүрет. Адсорбция изотермасы

Кейин абсцессалар көшерине $\text{Lg}C$ ти, ордината көшерине $\text{Lg}X/m$ ди қойып, Фрейдлих формуласының логарифмлик координаталарда сызылған графигин пайда етемиз; $\text{Lg}C$ ти хәм $\text{Lg}X/m$ тәжірийбе жолы менен табылады. Фрейдлих формуласын логарифлик формасы биринши дәрежели теңleme болғаны ушын $\text{Lg}X/m$ хәм $\text{Lg}C$ арасындағы байланыс графикте AC туўры сызығы менен аңлатылады (17-сүүрет). Графиктеги OA сызығы $\text{Lg}k$ ге тең болады, графиктен $\text{Lg}k$ табылғаннан кейин k ни билиў қыйын емес.

Графиктеги a -мүйештің тангениси $1/n$ ге тең болады. Солай етип бір неше концентрацияларда x/m ди анықлап LgC хәм LgX/m ниң графигинен k хәм n ди таўып аламыз.

Фрейдлих формуласы орташа концентрациялар ушын ғана дурыс нәтийжелер береді, бірақ киши хәм үлкен конценрациялар, сондай ақ үлкен басым ушын дурыс нәтийжелер бермейди.

Ленгмюрдің мономолекуляр адсорбция теориясы.

1915-жылы Ленгмюр адсорбция изотермасы ушын жаңа теория усында. Ленгмюр теориясына муўапық:

1. Газ ямаса ериген зат молекулалары қатты денениң барлық жерине емес, ал оның адсорбцион орайлары делинетуғын бөлімлерине адсорбланады; басқаша айтқанда адсорбцион орай теңлеспеген күшке ийе, барлық адсорбцион орайлар энергетик жақтан бір-бирине тең тәсір көрсетеді.

2. Адсорбцион күшлер тек бір молекула өлшеміне тең аралықта өз тәсірін көрсете алады; соның ушын усы атом газ фазадан ямаса еритпеден жалғыз бір ғана атом ямаса бір ғана молекуланы тартып алыўы мүмкін (мономолекуляр адсорбция).

3. Молекулалардың адсорбцияланыў тезлиги үш факторға:

а) Молекулалардың бір секундта сыртқа келип дүгисиў санына, б) сыртта тосынан услап қалатуғын молекулалар санына хәм в) сырттың молекулалар менен бәнт болмаған бөлімине; десорбция тезлиги болса молекулалардың бәнт орынлардан кетиў тезлигине байланыслы; адсорбцион тепше-тенлик турақласқанында адсорбцияланыў тезлиги десорбиланыў тезлигине тең болады.

4. Адсорбцияланған молекулалар бір-бирине тәсір көрсетпейди. Адсорбент пенен адсорбцияланған молекулалар арасында тәсір етиўши күшлердің тәбияты химиялық күшлерге жақын болады. Усы теория тийкарында шығарылған Ленгмюр формуласы (қатты денеге газ адсорбланған жағдайда) төмендегише жазылады:

$$\Gamma = a \cdot \frac{vP}{1 + vP} \quad (\text{IV. 7})$$

Бул жерде Γ -адсорбцияланған газ муғдары; a хәм v -усы изотермаға тийисли турақлы үлкенликлер; P -газ басымы.

Ленгмюр теңлемеси Фрейдлих формуласындағы кемшиликлерден азат болған (кутылған). Бул теңleme үлкен хәм киши басымларда болатуғын адсорбцияны дурыс түсиндиреди. Жақыйқатында да, басым жүдә киши болса, Ленгмюр формуласының бөліминидеги vP мәнис бирден жүдә киши болады, оны есапқа алмасада болады: ол жағдайда Ленгмюр формуласы $\Gamma = a \cdot v \cdot P$ формуласын алады; бул формула адсорбцияның газ басымына туўры пропорционал түрде өзгериўин көрсетеді. Диаграмманың $\Gamma = a \cdot v \cdot P$ нызамға бағынатуғын бөліми адсорбцияның Генри тараўы делинеди, себеби Генри нызамына муўапық, белгили көлем суйықлықта ериген газдың аўырлық (салмақ) муғдары газ басымына туўры пропорционал болады:

$$m = k \cdot P$$

Бул жерде m -газдың салмақ муғдары, P -газ басымы, k -пропорционаллық коэффициенті. Егер абсесалар көшерине газ басмы ардинаталар көшерине тап сол суйықлықта ериген газ муғдары қойылса, туўры сызықтан ибарат диаграмма пайда болады. Адсорбцияның төмен басымға тийисли тараўында да адсорбланған зат муғдары басымға туўры пропорционал болады: $\Gamma = a \cdot v \cdot P$.

Сол себепли төмен басым жағдайында пайда болатуғын адсорбция-Генри тараўындағы адсорбция деп аталады.

Тәжірийбеде тап усы жуўмақ шығады. Газ басымы үлкен болғанда формуланың бөліминдеги vP ны есапқа алмаса болмайды, себеби ол бирден сонша үлкен болады: бул жағдайда 1 ди еске алмаў мүмкін; соның ушын Ленгмюр формуласы (басым үлкен

болғанда) $\Gamma = a$ формасын алады. Бул аңлатпа адсорбцияның басымға баланыслы емеслигин көрсетеди. Ҳақыйқаттан да газ басымы үлкен болғанында адсорбция максимумға жеткеннен кейин басым жоқарыласада адсорбция өзгермей қалады.

Еритпелерде пайда болатуғын адсорбция үшін Ленгмюр формуласы төмендегіше жазылады:

$$\Gamma = F_{\infty} \cdot \frac{C \cdot k}{1 + k \cdot C} \quad (\text{IV. 8})$$

Бул жерде Γ -салыстырма адсорбция; F_{∞} – максимал салыстырма адсорбция, C -ертипениң адсорбцион теппе-теңлік ўақтындағы концентрациясы, k -константа.

Гейде бул формула төмендегіше жазылады:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{\nu + C} \quad (\text{IV. 9})$$

бул жерде $\nu = 1/k$

бул формуладағы ν ның физикалық мағанасын табыў үшін $\Gamma = \frac{1}{2} \Gamma_{\infty}$ ге тең болған жағдайды алайық: бул жағдай үшін $\Gamma_{\infty} = 2\Gamma$ болады ол жағдайда Ленгмюр формуласы төмендегіше жазылады. $\Gamma = 2\Gamma \frac{C}{\nu + C}$, буннан $\nu = C$ келип шығады. Демек салыстырма адсорбция максимал адсорбцияның ярымына тең болғнында (яғный адсорбент сыртындағы барлық актив орайлардың ярымы бәнт ярымы бос болғанда) ν еритпениң концентрациясына тең болады.

Ленгмюр теңлемесиндеги константаларды (яғный ν хәм Γ_{∞} ди) анықлаў үшін график усылдан пайдаланылады (18-сўўрет). Буның үшін Ленгмюр формуласы төмендегіше жазылады:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{\nu}{\Gamma_{\infty}} \cdot \frac{1}{C}$$

Тәжирийбеде табылған $\frac{1}{C}$ мәнислер абцисалар көшерине, $1/\Gamma$ мәнислер болса ордиталар көшерине қойылады.

Ол ўақытта 18-сўўреттеги график пайда болады. Бул графиктеги ОВ сызығы $1/\Gamma_{\infty}$ ге тең; буннан Γ_{∞} ди табыў мүмкин. Графиктеги d мүйештиң тангениси ν/Γ_{∞} ге тең. Γ_{∞} хәм ν да белгили болғаннан соң ν ни есаплап шығарыў мүмкин.

Ленгмюр өз формуласын тегис сыртлы затлардан (әйнек, слюда) ибарат адсорбентлерге газлардың жутылыўы мысалында тексерип көрди. Ленгмюр тәжирийбелеринен алынған нәтийжелер оның формуласы бойынша табылған мәнислерге тең болып шықты.

Ленгмюр теориясы газлардың адсорбланыў нәтийжесинде мономолекуляр қабат пайда болыўын көзде тутады хәм сыртты тегис деп қарайды. Ленгмюр теориясы еритпе менен газ арасында болатуғын адсорбция үшін жақсы нәтийжелер алған болса да қатты дене сыртында газдың толық түсиндире алмайды.

Тәжирийбениң көрсетиўинше 16-сўўретте келтирилген адсорбция изотермасынан басқашарақ изотермаларда ушырайды (19-сўўрет). Бул диаграмманың А точкаында Ленгмюр изотермасы кескин түрде жоқары көтериледи. Солай етип, адсорбтивтиң адсорбентке байланыслы мономолекуляр қабат пайда болғанынан кейинде тоқтамайды. Бундай изотермалардың формуласын тек капилляр конденсатланыў пайда болыў менен түсиндирип бола бермейди; геўек болмаған адсорбентлер қолланылғанда да (яғный капилляр конденсатланыў пайда болмаған жағдайларда да) 20-сўўреттегиге усас адсорбцион изотермалар (характеристик диаграммалар) пайда бола береді.

Бул қубылысты түсиндириў үшін 1915-жылы Полиани полимолекуляр адсорбция теориясында усынды.

Полянидің полимолекуляр адсорбциялануы теориясы.

Ленгмюр теориясы бойынша, бириншіден адсорбион көшерлер белгилі атомлар дегерегінде локалланған (топланған) болып, олардың тәбияты химиялық күшлер тәбиятына жақын; екіншіден адсорбент сыртына жутылған зат мономолекуляр қабат пайда етеді.

Бирақта адсорбцион күшлер бір молекула өлшеминен үлкен аралықтарда да өз тәсірін көрсете алса, ондай жағдайларда полимолекуляр адсорбцион қабаттар пайда болыуы мүмкін.

Полянидің полимолекуляр адсорбция назаниясы төмендегилерге тийкарланады: 1. Адсорбцион күшлер атомлар дегерегінде Локалланған Ван-дер-Ваальс күшлери усап таза физикалық күшлерден ибарат. 2. Адсорбент сыртында актив орайлар жоқ, адсорбцион күшлер адсорбент сыртына жақын тәсир етеді хәм өз тәсірін көрсете алатуғын потенциал майдан пайда болады, бирақ та сырттан жүдә узақта (узақ аралықта) бул потенциалдың тәсири нөлге тең болып қалады.

3. Адсорбент сыртында адсорбцион күшлер адсорбтивтің бір молекуласы өлшемлерине қарағанда үлкенирек қашақлықта тәсир етеді хәм полимолекуляр қабат пайда етеді; сол себепли адсорбент үстінде (адсорбция ўақтында) адсорбтив молекулалары менен бәнт болатуғын адсорбцион көлем пайда болады.

4. Белгилі молекуланың адсорбент сыртына тартылыуы адсорбцион фазада басқа молекулалардың бар жағына байланыслы емес.

5. Адсорбцион күшлер температураға байланыслы емес, солай етип температура өзгергенинде адсорбион көлем өзгермейди.

Адсорбион потенциал 1 моль адсорбтивті майданның белгилі точкаынан газ фазаға кшириу ушын сарплау зәрүр болған жумыстан ибарат. Адсорбцион потенциал адсорбент хәм адсорбцион көлем арасындағы шегерада максимал мәниске ийе болып, адсорбцион көлем менен газ шегерасы нөлге тең.

Адсорбцион көлем киширейиуи менен адсорбцион потенциалдың кемеийп барыуы 20-сүүретте көрсетилген. Бул диаграмманың көриниси температура өзгерийи менен өзгермейди, соның ушында оны Поляни характеристикалық диаграмма деп атады.

Ленгмюрдің мономолекуляр адсорбция хәмде Полянидің полимолекуляр адсорбция теориялары биринши қарағанда бир-бирине қарама-қарсыдай болып көринеди; негизінде бул еки теория бири-бирин толықтырады, айырым затлар ушын Ленгмюр теңлемеси тәжирийбеге туўры келетуғын нәтийжелер берсе, басқа затлар ушын Поляни теориясы жақсы нәтийжеге алып келеди. Поляни теориясы тек таза физикалық адсорбция кубылысы пайда болатуғын жағдайлар ушын қолланылады. Ленгмюр теориясынан болса азғана қәте менен де физикалық хәм химиялық адсорбция кубылысларында пайдаланыу мүмкін. Бирақ майда геўекли адсорбентлерде геўеклердің ишки бетінде (жүзінде) пайда болатуғын адсорбцияны талқылау ушын Ленгмюр теориясын қолланыуға болмайды, себеби адсорбенттің майда геўеклерінде полимолекуляр адсорбция пайда болады.

БЭТ теориясы.

БРУНАУЭР, ЭММЕТ хәм ТЕЛЛЕР (БЭТ) 1935-1940 жыллары Ленгмюр хәм Поляни түсиниклерин улыўмаластырып хәм кеңейтип, пуўлардың адсорбциялануына тийисли жаңа теория дөретти. Бул теорияның тийкарғы қағыйдалары төмендегилерден ибарат:

1. Адсорбент сыртында энергетик жақтан бир түрли мәниске ийе болған хәм адсорбтив молекулаларын улып тура алатуғын актив орайлар бар;

2. Адсорбент сыртына адсорбланған молекулалар бир-бирне хеш қандай тәсир көрсетпейди;

3. Адсорбент сыртына адсорбланған молекулалардың биринши қабатын екінши қабат пайда болыуына мүмкиншилик беретуғын орай деп қарау мүмкін, екінши қабат өз нәўбетінде үшінши қабат пайда болыуы ушын мүмкиншилик бериуши орай болады.

х.т.б.

4. Биринши қабаттан басқа барлық (екінші үшінші хәм оннан кейинги) қабатлардағы молекулалардың статистикалық халат жыйындылары тап суйықлықтың статистикалық халат жыйындысы усаған болады, деп шамаланады.

Демек, БЭТ теориясына қарағанда, адсорбланған фаза айырым-айырым молекулалар шынжырынан ибарат комплекслерден бириккен болады, биринши қабаттағы молекулалар адсорбент пенен тиккелей биригеди, бир молекуляр шынжыр басқа молекуляр шынжырға энергетик тәрәптен тәсир көрсетпейди.(21-сүүрет).

БЭТ теориясының жоқарыда келтирилген барлық қағыйдаларын шәртли пикирлерден қарау мүмкин. Оннан тысқары БЭТ теориясына муапық, суйықлықтың хәр-бир молекуласы тек еки молекулаға-төбесиндеги хәм астындағы қоңсы молекулаларға ғана тәсир көрсетиуі мүмкин; хақықый суйықлықларда болса хәр бир молекулаға дөгерегиндеги барлық молекулалар тәсир көрсетеди.

21-сүүрет. БЭТ теориясында қабыл-етилген полимолекуляр адсорбция схемасы.

БЭТ теориясында тап Ленгмюр теориясына усап, адсорбция изотермасын характерлеуши теңлеме шығарыуға миясар болынған.

Пуўлардың адсорбция изотермасы ушын БЭТ теориясында шығарылған теңлеме төмендеги көриниске ийе:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{мак}} \cdot \frac{KP / P_o}{(1 - P / P_o)[1 + (K - 1)P / P_o]} \quad (\text{IV. 10})$$

бул жерде К-полимолекуляр адсорбцияның теппе-теңлик константасы, P_o -сол температурада тойынған пуў басымы, $\frac{P}{P_o}$ пуўдың салыстырма басымы, Γ -адсорбтивтиң адсорбент сыртындағы концентрациясы, P -пуўдың сол жағдайдағы басымы.

Қадағалау сораулары

1. Фрейдлих формуласының мәнисин түсиндирип берин?
2. Ленгмюр формуласындағы константалар қалай анықланады?
3. Фрейдлих формуласы менен Ленгмюр формуласы арасында қандай айырмашылық бар?
4. Полимолекуляр адсорбциясы ушын Поляни теориясы нелерден ибарат?
5. Оның жетискенлик хәм кемшиликлери хақында нелерди айтыу мүмкин?
6. БЭТ теориясының негизи нелерден ибарат.

Әдебиятлар.

1. Нурымбетов Б. Лекция топламы.
2. Ахмедов К.С.,Рахимов Х.Р. коллоид химия Т. 1992ж.
3. Воюцкий С.С. курс коллоидной химий М.1985 г.
- 4 .Фролов Ю.Г. курс коллоидной химий 1989 г.

Лекция 10. Еки суйықлық шегарасында болатуғын адсорбция.

Жоба:

1. Еритпе сыртында болатуғын адсорбция.
2. Гиббс теңлемеси.
3. Сырт керимлик.
4. Еки суйықлық шегарасында болатуғын адсорбция.
5. Ионлар адсорбциясы.
6. Химиялық адсорбция.

Еритпе сыртында болатуғын адсорбция.

Егер бирер суйықлыққа басқа бир зат қоссақ, суйықлықтың сырт керимлиги өзгереді, себеби потенциал энергияның минимумға умтылыуы қағыйдасына мууапық, суйықлық өзиниң сырт энергиясын кемейтуйге умтылады. Сол себебли, суйықтың сырт керимлигин кемейтетуғын затлар сыртына жыйнала баслайды.

Нәтийжеде суйықлыққа салынған заттың сыртқы қабаттағы концентрациясы суйықлық ишиндеги концентрациядан айырмашылыққа ийе болады. Соның нәтийжесинде еритпе ишиндеги осмотик күшлерде өзгереді, себеби еритпе сыртқы қабатта да, ишки қабатларда да өз концентрациясын теңлестируйге умтылады. Демек бул жерде де динамик теппе-теңлик турақласады; бир тәрептен, адсорбция процесси еркин энергияның минимумға умтылыуы принципине мууапық ериген затты суйықлық сыртына жыйнайды, екинши тәрептен осмотик күшлер себебли адсорбция процесси пайда болып, еритпе концентрациясы барлық көлем ишинде теңлесуйге умтылады. Нәтийжеде адсорбцион теппе-теңлик пайда болады.

Суйықлық сыртында болатуғын адсорбция оң хәм терис адсорбцияларға бөлинеди. Мысалы, сууға органик кислота ямаса спирт (ямаса альдегид, кетон, курамалы эфир, оксил х.т.б) араластырылса усы затлар суудың сырт қабатында көп жыйналып қалып, суудың сырт керимлигин бир қанша кемейтеди. Бул кубылыс оң адсорбция делинеди.

Бирақта сондай затларда бар, олар суудың сыртына түсип қалса, суудың сырт керимлигин арттырып жибереди: еркин энергияның минимумға умтылыуы принципине мууапық бундай затларды суйықлық өз сыртынан шығарып жиберуйге умтылады; бирақ еритпедеги осмотик күшлер затлардың барлық молекулаларын суйықлық сыртынан шығарып жиберуйге жол қоймайды. Соның ушын бундай затлар суйықлықтың сырт керимлигин аз ғана (сәл-пәл) артырады. Булар қатарына ас дузы хәм басқа электролитлер киреди. Бул жерде болатуғын қубылыс терис адсорбцияға жатады. Суйықлықтың сырт керимлигин кемейтетуғын затлар сырт актив затлар, суйықлықтың сырт керимлигин көбейтуйши затлар сырт актив емес затлар деп аталады. Сырт актив заттың сырт керимлиги суйықтың сырт керимлигинен кем болады.

Сырт-актив хәм сырт-актив емес затлардан басқа сондай затларда бар, олар суйықлыққа қосылса суйықлықтың сырт керимлиги өзгермейди. Бундай затлар сырт-парықсыз затлар делинеди. Булардың қатарына дисахарид хәм полисахарид киреди.

Гиббс теңлемеси.

Суйықлық сыртындағы адсорбция менен суйықлықтың сырт керимлиги арасында муғдарлық байланыс бар екенлигин 1876 жылы В. Гиббс тапқан. (Джозайя Виллар Гиббс (1839-1903) америкалы физик, химиялық термодинамика хәм статистик физикаға тийкар салған алымлардың бири).

Гиббс теңлемеси төмендегише жазылады:

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (\text{IV. 11})$$

бул жерде Г-ериген заттың суйықлық сырты бирлигине жыйналған муғдары, С-еритпе концентрациясы, R-газ константасы, T-абсолют температура $\frac{d\sigma}{dC}$ ти концентрация өзгергенде сырт керимлигиниң өзгериуи $\frac{d\sigma}{dC}$ ти П.А.Ребиндер сырт активлик деп атады.

Еритпе концентрациясы (C) еригенде сырт керимлик σ кемејсе, $\frac{d\sigma}{dC}$ терис, бирак адсорбция (Г) бул жағдай ушын оң мәниске ийе болады. басқаша айтқанда зат суйықлық сыртында адсорбцияланады. Егер еритпе концентрациясының жоқарылауы менен суйықлықтың сырт керимлиги көбейсе, $\frac{d\sigma}{dC}$ оң мәниске ийе болады, онда адсорбция пайда болмайды; бундай еритпеде ериген заттың концентрациясы суйықлықтың сырт қабатында оның ишки қабатындағыға қарағанында аз болады. Жүдә киши концентрацияларда C ти ΔC ке тең деп есаплап, $\frac{d\sigma}{dC}$ ны $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ ға алмастырсақ, Гиббс теңлемеси $\Delta\sigma = RT\Gamma$ формуласында жазылады. Сырт-актив затлар ушын минус белгини қолланбаўда мүмкин, егер Г-орнына $1/S$ қойсақ. Онда

$$S \cdot \Delta\sigma = RT \quad (\text{IV. 12})$$

теңлемени аламыз.

Бул теңлеме анық идеал газдың ҳалат теңлемесине усайды. Ленгмюр усы теңлемеден пайдаланып, түрли сырты-актив затлардың еритпелери менен өткерген тәжирийбелери тийкарында газ константасы R ди анық есаплады. Демек, еритпе концентрациясы жүдә киши болғанында сырт-актив заттың молекулалары еритпениң сырт қабатында «газ» халатында болады, деп айтыў мүмкин.

Сырт керимлик.

Суйықлыққа сырт актив затлар адсорбцияланғанында сырт керимлиги бир қанша кемеједи. Мысалы, суўға органикалық кислота (НСООН, СН₃СООН х.т.б) қосылғанда суўдың сырт керимлиги кемеједи. 22-сүүретте суўдың сырт керимлигине хәр түрли кислоталардың тәсирин көрсетиуши диаграмма көрсетилген; олардың биреуи (22- сүүрет, А) суўдың сырт керимлиги кислота концентрациясының жоқарылауы менен кемејиуин көрсетеди; екинши (22-сүүрет Б) кислота концентрациясының жоқарылауы менен Г ниң өзгериуин көрсетеди.

Диаграмманың көрсетиуинше, қумырсақа кислота басқа органик кислоталарға қарағанда суўдың сырт керимлигин ең аз төменлетеди. Қумырсақа кислота барлық кислоталарға қарағанда аз адсорбцияланды, бирақ валериан кислота, керисинше суўдың сырт керимлигин ең көп төменлетеди, демек ол ең көп адсорбцияланады.

Сирке кислота, пропион кислота, май кислоталар адсорбция жағынан алғанда, усы еки кислота арасында турады.

Дюкла Траубе (Траубе Исидор (1860-1943) немец физик-химиги) қағыйдасына муўапық, кислота курамындағы бир ғана СН₂ группаның артыуы менен кислотаның суў сыртындағы адсорбцияланыуы шама менен 3,2 мәрте артады. Дюкло-Траубе қағыйдасы кислоталар, альдегидлер, аминлер, курамалы эфирлер хәм басқа органикалық затлар ушын-да қолланылыуы мүмкин.

Дюкло-Траубе қағыйдасы органик кислоталрдың тек суйылтырылған еритпелери ушын ғана қолланылады, себеби суйылтылған еритпелердиң сыртында кислота молекулалары узынына жатады.

Соның ушын түрли органик кислоталар суўға за муғдарда қосылса, суўдың сырт керимлигин хәр түрли төменлетеди. Бирақ тойынған еритпе сыртында кислота молекулалары полярланған бөлеклерди еритпе тәрепке қаратып, кесесине жатады; соның ушын тойынған еритпе сыртында молекулалар ийелеген көлем еритпе курамындағы

углеводород радикалы үлкенлигине байланыссыз емес. Басқаша айтқанда, суға органик кислотадан көп қосылса, судың сырт керімлігі, кислота қосылыуынан гәрезсиз, бирдей дәрежеде кемейеди.

Еритпелердің сырт керімлігі менен олардың концентрациялары арасындағы байланыс поляк алымы Шишковский Б.А. теңлемесі арқалы көрсетиледи: [Шишковский Б.А. (1873-1931) поляк физик-химиги. Киев университетин питкерген, Киев университетинде профессор болып ислеген]

$$\sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + A \cdot C) \quad (\text{IV. 13})$$

бул жерде σ_0 -таза еритиуішениң сырт керімлігі, σ -ертипениң сырт керімлігі, А хәм В эмпирик константалар. Киевли алым Б.А. Шишковский бул теңлемени эмпирик түрде 1909 жылы Ленгмюрден 8 жыл алдын ашқан.

Ленгмюр, Гиббс хәм Шишковский формуласынан пайдаланып Шишковский теңлемесиндегі В константаның

$$B = RT \Gamma_{\infty} \quad (\text{IV. 14})$$

Екенлигин табамыз. Бул формула еритпениң сырт керімлігін түрлі концентрацияларда өлшеуі жолы менен В табылғаннан кейин шексиз салыстырма адсорбция Γ_{∞} ни есаплап шығаруға мүмкиншилик береді. Γ_{∞} белгилі болған соң тойынған еритпе сыртында бир ғана молекула бәнт қылған орнды хәм адсорбцион қабаттың қалыңлығын есаплап шығара аламыз.

Адсорбцияланған молекулаларға тойынған 1 см^2 сырттағы молекулалар саны (N_0) ди табыу үшін Γ_{∞} ди (яғный 1 см^2 сыртқа жутылған затлардың моль санын) авагадро санына көбейтиу керек:

$$N_0 = \Gamma_{\infty} \cdot N$$

Буннан адсорбцион қабатта бир молекула ийелеген сырт

$$q = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N} \quad (\text{W. 15})$$

болады.

Егер Γ_{∞} хәм ериген заттың салыстырма массасы (d) хәмде оның молекуляр массасы (M) белгилі болса, адсорбцион қабаттың қалыңлығы (яғный молекулалар мономолекуляр қабат пайда етип орналасқалығы үшін хәр бир молекуланың узынлығын) есаплап шығару мүмкин. Егер адсорбцион қабат қалыңлығы h десек, 1 см^2 сыртта адсорбланған заттың муғдары $h \cdot d$ болады; екінші тәрептен, бул муғдарды табыу үшін Γ_{∞} ди заттың молекуляр массасына көбейтиу керек.

$$h \cdot d = \Gamma_{\infty} \cdot M$$

буннан

$$h = \frac{M \Gamma_{\infty}}{d}$$

изертлеулердің көрсетиуінше бул усылда табылған q -сол сырт актив заттағы гидрофиль группаларды характерлейди, бирақ молекуланың басқа бөлімлеріндегі атомлар санына байланыссыз болмайды. Мысалы, пальметин кислота $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ хәм стеарин кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ үшін табылған q диң мәніси бир-бирне тең, яғный $0,22 \text{ нм}^2$

бирақта адсорбцион қабаттың қалыңлығы (яғный молекуланың узынлығы) кислота курамындағы CH_2 группаның көбейиуі менен артып барады. Кислота курамындағы CH_2 группа бирге артқанда адсорбцион қабаттың қалыңлығы $0,13-0,15 \text{ нм}$ ге артады.

Суйықлықта көбірек пайда болған уақытта-да суйықлықтың сырт керімлігі төменлейди. Мысалы, суға сабын қосылғанда оның сырт керімлігі төменлейди.

Еки суйықлық шегерасында болатуғын адсорбция.

Егер бензой кислота ериген суға бензол араластырсақ, бензой кислота молекулаларының адсорбцион қабаты пайда болады.(25-сүурет)

Бул ўақытта бензой кислотаның полярланған группасы COOH , суў тәрепке, полярсыз радикалы, C_6H_5 болса бензол тәрепке қараған болады. нәтижеде еки суйықлық шегерсында бензой кислота молекулаларының турақлы қабаты пайда болады.

Егер суў хәм бензол араласпасына полярсыз радикалы хәмде COOH , OH NH_2 хәм басқалар усаған полярлы группалары болған органик затлар қосылса, бул зат молекулаларының полярлы группалары суўға, углеводород радикаллары бензолға қарап жайласады.

Адсорбцияланған молекулалардан ибарат қабаттың пайда болыў кубылысы эмульсиялар алыўда хәм эмульсиялардың турақлы болыўында жүдә үлкен әхмийетке ийе. Эмульсия бир суйықлықтың басқа бир суйықлықта тарқалған хәм оның менен араласпайтуғын тамшыларынан ибарат.

Егер суўға бензол қосып шайқатылса, дәрхал бензолдың суўдағы эмульсиясы пайда болады; бул эмульсия суўға тарқалған бензол тамшыларынан ибарат. Бензолдың суўдағы эмульсиясы турақлы емес, себеби бензол тамшылары бир-бирине қосылып ири тамшылар пайда етеди хәм бираз ўақыт өткеннен кейин суў сыртына көтерилип бензол қабатын пайда етеди.

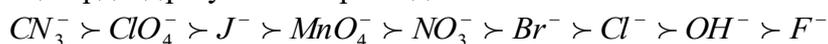
Бирақ бир-бири менен араласпайтуғын бундай еки суйықлыққа азғана сырт-актив зат (мысалы, сабын) қосып шайқатылса, хәр бир тамшы сыртында сырт-актив заттың бекем адсорбцион қабаты пайда болады хәм бул қабат тамшылардың бир-бири менен биригип, ири тамшы пайда етиўине жол бермейди, себеби хәр бир тамшы сыртындағы адсорбцион қабатта сырт-актив зат молекуласының полярлы бөлими полярлы суйықлық тәрепке, полярсыз бөлими болса полярсыз суйықлық тәрепке қараған болады.

Эмульсияларды турақластыра алатуғын сырт-актив зат эмульгатор делинеди. Олардың қатарына органик кислоталар, сабын, аминлер хәм басқа бирикпелер киреди.

Ионлар адсорбциясы.

Ериген зат бөлекшелериниң суйықлық сыртында хәм оның көлеминде (тепте-тең) теңдей тарқалмайтуғынлығы себебли суйық фазада сырт шегера пайда болады. Бул кубылыс ериген зат суйықлықта молекулалар халында болғанында да ионлар халында болғанында да иске аса береді. Бирақ еритпениң сырт қабатында ионлар концентрациясы еритпе көлеминдеге қарағанда аз болады, яғный бул жерде терис адсорбция пайда болады. Еритпе сыртында ионлардың терис адсорбцияланыўы олардың гидратланыў энергиясы үлкен екенлигинен келип шығады. Соның ушын суў молекулалары еритпениң сырт қабатында турған ионларды еритпе ишине күшлирек тартады.

Катионлар анионларға қарағанда көбирек гидратланғанлығынан еритпениң сырт қабатында анионлар концентрациясы катионлар концентрациясынан артық болады. Нәтижеде ерипениң сырт қабаты терис зарядқа ийе болып қалады. А.Н. Фрумкин түрли анионлардың суйықлық сырт қабатына терис заряд бериў өзгешелигин изертлеп төмендеги лиотроп қатарды дүзиўге миясар болды:



Бул қатарға анионлар суйықлықтың сырт қабатына терис заряд бериў қәсийетиниң пәсейиўи (гидратланыў қәсийетиниң атрыўы) нәтижесинде қойылған (жайластырылған). Суўда электролитлер еритилсе суўдың сырт керимлиги артады себеби анорганик дузлар суўға терис адсорбланады.

Ионлар коллоид бөлекшелер сыртында жүдә жақсы адсорбланады, сол себебли, коллоидларда электр зарядының муғдары хәм белгиси сол ионлардың бар екенлигине байланыслы.

Қатты денеге биринши гезекте сол денениң кристаллық керегеси қурамында болған ионлар адсорбланады; мысалы, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ке биринши гезекте Al^{3+} ямаса OH^- ионлар адсорбланады:

Гейде адсорбент өз курамындағы ионлардан биреўин электролит ионларына алмастырады. Бундай адсорбция алмасыў адсорбция делинеди. Алмасыў адсорбциясын (мысалы түрли затлардың саз ылайға адсорбциялануында) байқаў мүмкин. Бунда саз ылай сыртындағы водород ионлары K^+ , Na^+ хэм басқа ионларға алмасады. Буның нәтийжесинде саз ылайдың дисперслик дәрежеси хэм қәсийетлери өзгередиди. Саз анионларды да адсорблайды.

Егер электролит еритпесиндеги анион хэм катион эквивалент муғдарда адсорбцияланса, молекуляр адсорбция жүзеге шығады. Егер курамында бир неше зат араласпасы болған еритпе қалың адсорбент бағанасынан (мысалы, адсорбент пенен толтырылған найдан) өткерилсе араласпадағы хәр бир зат адсорбенттиң белгили бөлимлерине адсорбланады; нәтийжеде адсорбент қабатында бир неше зона пайда болады (24-сүүрет). Бул кубылысты дәслепп рус ботаниги М.С. Цвет бақлаған еди. Цвет 1903 жылы хлорофильди мине усы метод пенен тексерди. Реңли зат-хлорофил адсорбент бағанадан өткерилгенде түрли реңдеги зоналар пайда болады. Бул усыл хроматрографик адсорбцион анализ деп аталады. Усы усыл жәрдемінде араласпаның компонентлери бир биринен ажыратып алыныўы мүмкин.

Хроматрофик адсорбцион анализ затлардың адсорбентке таңлап хэм избе-из жутылыўына тийкарланған. Хәзирги ўақытта реңсиз затларды да хроматрографик усылда бир биринен ажыратып алыў мүмкин. Бунда адсорбент сыпатында, көбинше арнаўлы таярланған алюминий оксид, $Ca(OH)_2$, MgO , $CaCO_3$, $Ca_3(POH)_2$, силикагель, крахмал қолланылады.(24-сүүрет). Ажыратылыўы керек болған еритпе сондай адсорбентлер толтырылған колонкаға салынғанда (бундай суў насосы жәрдемінде колонкадағы хаўа төмен сорып турылады) оның курам бөлеклери өзиниң бейимлигине қарап түрли адсорбентлерге жутылады, көбинше қабатлар бир-биринен кесин ажыралған болмай, бир-бирине жүдә жақын орналасады. Онда хәр бир қабатты (хроматограмманы) ашыў ушын муўапық еритиўшилерден пайдаланылады.

Солай етип керекли зат ажыратып алынады; оны және қайдадан адсорбентке тутырып, жутылыў зонасы кеңейтиледиди.

Зоналарды найшадан шығарып хэм шегара сызықларынан кесип, белгили еритиўши жәрдемінде ажыратып алынады; бул процесс эволюция делинеди. Хроматрофик адсорбцион анализ жүдә курамалы органик араласпаларды хэм сийрек жер металллардың бирикпелерин бир-биринен ажыратып алыўда үлкен әхмийетке ийе. Хроматографик адсорбцион анализ методын рус алымлары М.М.Дубинин, Е.Н.Гапон хэм басқалар жетилистирди. Бул методтың радиохромотография деп аталатуғын хэм нышанланған атомлардан пайдаланатуғын түри тез рауажланбақта. Радиохромотография методын әхмийетли изертлеўлерде пайдаланыў жақсы нәтийже бермекте. Өзбекстан алымлары ғозапаяның химиялық курамын анықлаўда бул методты биринши болып қолланған.

Хәзир хромотографияның бөлистириў, қағаз жәрдемінде алып барылатуғын, шөкпе пайда болыўы менен байланыслы, ион алмасыў, газ хромотографиясы усаған түрлери бар. Бирақта булардың ишинде ион алмасыў, бөлистириў, газ хромотографиялары үлкен әхмийетке ийе.

Қадағалаў сораўлары.

1. Еритпелерде болатуғын адсорбцияның характери ҳаққында не билесиз?
2. Оң хэм терис адсорбция түсниклерине баянлама бериң?
3. Гиббс теңлемеси нени аңлатады?
4. Сырт активлик деген не?
5. Дюкло-Траубе қағыйдасына баянлама бериң?
6. Б.А.Шишковский теңлемеси нени аңлатады?
7. Фрумкинниң лиотроп қатары неден ибарат?
8. Хромотография түсинигин баянлап бериң? Хэм ол биринши рет ким тәрәпинен ашылған?
9. Хәзирги ўақытта хромотографияның қандай түрлери раўажланбақта?

Лекция 11. Сырт-актив затлар.

Жоба:

1. Сырт-актив затлардың улыўма характеристикасы.
2. Сырт-актив затлардың түрлери.
3. Коллоид сырт-актив затлардың гидрофиль-липофиль балансы (ГЛБ).
4. Мицелляр еритпелерде хэм мицелла пайда етиўши сырт-актив затлар.
5. Қатты дене беккемлигиниң адсорбция себепли төменлеўи.
6. П.А.Ребиндер эффекти.
7. Адгезивлер.

Сырт-актив затлардың улыўма характеристикасы.

Академик П.А. Ребиндер суйылтылған еритпелер ушын Гиббс усыныс еткен теңлеме:

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \text{ дағы } \frac{d\sigma}{dC} \text{ ты}$$

«сырт-активлик» деп атағанын жоқарыда айтып өттік. Бул теңлемедеги Γ -заттың сырттағы концентрациясы оның көлемлик концентрациясынан қанша артық екенлигин көрсетеди; ол артықмаш муғдар депте «Гиббс адсорбциясы» деп те аталады; C -заттың көлемлик концентрациясы.

$\frac{d\sigma}{dC}$ ны анықлаў ушын дәслепп абсциссалар көшерине C ны, ординаталар көшерине σ ны қойып σ -с диаграмма дүзиледи (25-сүўрет); кейин бул диаграммадағы σ -с сызыққа изотерманың басланыў точкаынан урынба жургизип, оны C көшерине шекем жеткериледи: соннан кейин урынба менен C -көшери арасындағы мүйеш тангенци алынады:

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right) = t \text{ да}$$

бул жерде g -сырт активлик. Терис $\frac{d\sigma}{dC}$ ға ийе болған затлар ушын Γ оң мәниске ийе.

Егер $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ болса зат сырт-актив емес есапланады.

Кең мағанада қарағанда барлық органик затларды-да сырт-актив затлар қатарына киргизиўге туўра келеди; себеби, хәр қандай органик затты алмайақ, оның сырт-активлик керимлиги суўдың сырт керимлигинен киши, ол суўға салыстырғанда сырт-активлик көрсетеди. Бирақта қатты денелердиң сырт керимлиги суўдың сырт керимлигинен бир қанша жоқары, демек суў қатты денеге салыстырғанда сырт-активлик көрсетиўи керек.

Буннан көринеди, суў фазалар шегарасының характерине қарап, гейде сырт-актив емес, гейде сырт-актив зат болыўы мүмкин.

Бирақ «сырт-актив» зат деген түсиник жүдә кең мағанада қолланылмайды. Ол арнаўлы, бир қанша тар мағанада қолланылады. Барлық тәрәптен қабыл етилген баянламаға қарағанда сырт-актив зат молекулалары дифиль түрде дүзилген хэмде бир қанша үлкен хэмде бир қанша үлкен сырт-активликке ийе болған органик бирикпеден ибарат болады.

Бундай зат молекуласының бир бөлими суўға қарағанда үлкенирек бейимлик билдиреди, бул бөлимин гидрофиль группа уйымластырады; екинши бөлими углеводород радикалы болып, ол гидрофоб группадан ибарат. Спирт, фенол, карбон кислота, органик аминлер, сульфокислоталар хэм олардың дузлары және басқа түрлери органик бирикпелер әне усындай дифиль молекулалардан дүзилген. Олардың қурамындағы $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ (карбоксил группа), $-\text{SO}_3\text{H}$ (сульфогруппа) хэм басқалар полярлы группаларды уйымластырады. Сырт-актив затлар ассимметрик дүзилiske ийе; соның ушында олар суў

хаёа (суў-пуў); суў углеводород (суў-май), суў- қатты дене усаған сыртларға адсорбцияланады.

Сырт-актив затт O —формуласында (ямаса O форм O сында) белгилеу мүмкин; бул формасындың дөңгелек бөлими полярлы группаларды туўры сызык бөлими болса углеводород радикалларын билдиреди. Суў молекулалары арасындағы когезия күшлери бул затлардың суўдағы еритпелеринен олардың углеводород группаларын еки фаза арасындағы шегара сыртқа жөнетиледи. Молекуланың гидрофиль бөлими суўда, гидрофоб бөлими полярсыз фазада болғанында изобар потенциал минимал мәниске ийе болады.

Сырт- актив затлардың түрлери.

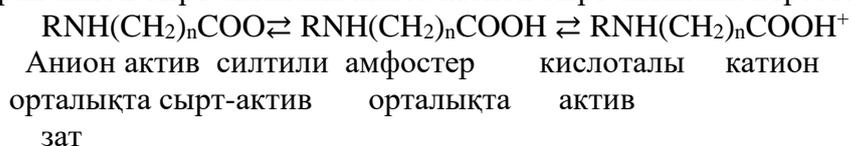
Барлық сырт-актив затлар суўдағы еритпелеринде диссоциацияланыў уқыбына қарап ионоген хэм ионоген емес сырт-актив затларға бөлинеди. Ионоген сырт-актив затлар-катион сырт-актив, анион сырт-актив хэм амфотер сырт-актив (амфолит) затларға бөлинеди.

Катион сырт-актив затлар суўда диссоциацияланса сырт-актив катионлар пайда болады. Олардың ең көп ушырайтұғынлары қатарына: бирлемши, екилемши хэм үшлемши алифатик хэм ароматик аминлердиң дузлары, сондай-ақ алкилге алмасқан аммоний тийкарлардың дузлары киреди. Оң зарядлы бөлекшелерге ийе болған дисперс системалар пайда етиўде де катион сырт-актив затлардан көп пайдаланылады. Олар жақсы флокулянт-коагулянт сыпатында суўды тазалаў хэм қурылыс жұмысларында қолланылады.

Анион сырт-актив затлар суўда сырт-актив анионлар пайда етеди. Санаат масштабында кең қолланылатұғын анион сырт-актив затлар қатарына төмендеги затлар киреди: 1) айырым карбон кислоталар хэм олардың дузлары (сондай-ақ) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COONa}$ -натрий стеарат (сабын), $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ -натрий олеат, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ -натрий пальминат), б) алкил сульфатлар (алькил сульфат кислота дузлары)- ROSO_2OMe , в) алкиларил сульфонатлар- RArSO_2OMe с) басқа типтеги анион гидрофиль группалары болған затлар (фосфатлар, тиофосфатлар, х.т.б.) киреди.

Хәзирги ўақытта қурамында C_{10} нан C_{17} ге шекем углерод атомлары болған синтетик май кислоталарының дузлары анион сырт-актив затлар сыпатында кең қолланылмақта: олар өсимлик хэм хайўанлардан алынатұғын органик май кислоталардың орнын алмастырмақта. Алкил сульфат хэм алкил сульфонатлар суўда жақсы диссоциацияланады; олардан кислоталар хэм силтили еритпелерде-де пайдаланыў мүмкин. Бундай затлар Өзбекстан Илимлер академиясының химия институты хызметкерлери тәрәпинен көплеп алынып, халық-хожалығының түрли тараўларында кең қолланылмақта.

Амфотер сырт-актив затлар қурамында еки функционал группа болып, олардың биреуи кислота хэм екіншиси тийкар характерине ийе. Қурамында карбоксил хэм амин группалар болған затлар амфотер сырт-актив затлар қатарына киреди. Олар орталықтың рН мәнисине қарап анион сырт-активлик ямаса катион сырт-активлик көрсете алады:



Ионоген емес сырт-актив затлар суўда еригенинде ионларға тарқалмайды. Ионоген емес сырт-актив затлар таярлаў ушын этилен оксид $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ спиртлерге, карбон кислоталарға, аминлерге, алкилфенолларға хэм

басқа органик затларға тәсир еттириледі. Мәселен «ОП» маркалы полиоксиэтиленген алкил спиртлердиң пайда болыўын төмендеги теңлеме түрінде көрсетиў мүмкин:



Алкилфеноллардың полиоксиэтиленген эфирлері кир жууында кең қолланылады.

П.А. Ребиндер барлық дифиль сырт-актив затларды хақықый ериушең сырт-актив затлар хәм коллоид сырт-актив затлар деген еки группаға бөлди.

Хақықый ериушең (еригиш) сырт-актив затлар қатарына-киши радикалға ийе болған дифиль ериушең органик бирикпелер (төмен спиртлер, феноллар, органик кислоталар, олардың дузлары, аминлер хәм басқа) киреди. Бул затлар тойыныу дәрежесине сәйкес келетуғын концентрацияларға шекем молекуляр дисперс еритпелер пайда ете алады. Бирақ олар сырт-актив зат сыпатында аз қолланылады.

Коллоид сырт-актив затлар айрықша дыққатқа ылайық. «сырт-актив затлар» термини-де мине усыларға тийисли.

Коллоид сырт-актив затлардың эжайып қәсийетлері сонда, олар термодинамик жағынан турақлы коллоид (лиофиль) дисперс гетероген системалар пайда ете алады. Олардың әхмийетли характеристикалары төмендегилерден ибарат:

а) Сырт-активлиги жоқары;

б) Мицеллалар пайда болатуғын критик концентрациядан жоқары концентрацияларға ийе болған лиофиль-коллоид еритпелер пайда ете алады.

в) Коллоид-сырт актив затлардың еритпелерінде солюбилизация кубылысы байқалады. Бул кубылыстың мәніси төмендегеше. Егер бирер сырт-актив заттың жеткиликли концентрациядағы еритпесине сууда еримейтуғын органик зат (алифатик ямаса ароматик углеводород, гептан, керосин, май-бояу т.б.) қосылса, бул зат коллоид тәризде (түрде) ерип, тынық еритпе пайда етеди.

Коллоид сырт-актив затлар күшли адсорбланыу қәсийетине ийе.

Буннан алдыңғы бапта органик кислоталардың суу сыртында адсорбцияланыуы хәм бул кубылыс кислота қурамындағы CH_2 -группалар санына байланыслы екенлиги (Дюкло-Траубе қағыйдасына мууапық, зат қурамындағы CH_2 группа саны бирге артқанында сырт-активлик 3,2 есе артыуын) көрген едик. Сырт-активликти анықлауда шексиз суйылтылған еритпе тийкар етип алынады.

Органик кислота қурамында CH_2 -группалар саны қанша көп болса, ол суйықлыққа адсорбланғанда суйықлықтың сырт керимлиги жүдә көп кемейеди, себеби, CH_2 группалар суйықлық сыртында жүдә көп орынды ийелейди. Бирақ сырттың хәммеси сырт-актив заттың мономолекулалары қабаты менен толғанында Ленгмюр айтқан тойыныу пайда болады. Бул ўақытта кислота молекулаларының COOH бөлими сууға батып, углеводород радикалларынан ибарат бөлими суйықлық сыртында тик таяқшаларға усап орналасады. Бул жағдайда адсорбция ушын төмендеги формулаға тийкарланылады:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{R \cdot C}{1 + R \cdot C}$$

сырт-актив заттың концентрациясы жүдә киши болған тарауларда адсорбланыу Генри нызамына мууапық түрде пайда болады.

Заттың суйықлық сыртындағы концентрациясы оның көлемлик концентрациясынан бир неше есе артық болады.

Бул жағдайда Гиббс теңлемеси $-\frac{\partial \sigma}{\partial c} = \frac{\Gamma}{C} RT$ ямаса $g = ART$ (V.1) формасында

жазылады (бул жерде $g = \frac{\partial \sigma}{\partial c}$; $A = \Gamma/C$ сырт-актив затлар (мәселен, жууыу затлары, сабынлар) суудың сырт керимлигин 73 эрг/см² тан 27-30 эрг/см²ға шекем кемейеди (бунда сырт-актив зат концентрациясы $C \cong 10^{-6}$ моль/см³ этирапында болады).

Коллоид сырт-актив затлардың гидрофиль-липофиль балансы (ГЛБ).

Сырт-актив затлардың адсорбцияланыу қәсийетин характерлеуде олардың сырт-активлигинен басқа, олардың әмелде қолланыуы ушын әхмийетке ийе болған үлкенлик

гидрофиль-липофиль балансы (ГЛБ) түсинигиде киритилген (липофиль термина липос май сөзинен келип шыққан).

Сырт-актив заттың ГЛБ саны зат қурамындағы полярлы группаның гидрофил қасиетлери менен углеводород радикалларының липофиль қасиетлери арасындағы қатнасты характерлейди. ГЛБ санын анықлау үшін сырт-актив затлардың мицеллалар пайда етиу өзгешелигинен хәм олардың эмульсияны турақластыруу қасиетлеринен пайдаланылады. Бул жерде (орында) Гриффин методы жүдә көп қолланылады.

Гриффин сырт-актив заттың ГЛБ санын анықлау үшін оның май суу ямаса суу-май типиндеги турақлы эмульсиялар пайда етиу уқыбын тийкар етип алады. Шертли түрде ГЛБ калий олеат үшін 20 га, натрий олеат үшін 18 ге, триэтаноламин үшін 12 ге, олеин кислота үшін 1ге тең деп қабыл етилген. Эмульгатордың тәсир етиу интенсивлиги оның ГЛБ санына байланысly. ГЛБ мәниси 3-6 болған эмульгаторлар қатнасында с/м (суу-май, яғный суудың майдағы эмульсиясы) типиндеги эмульсиялар пайда болады; ГЛБ лары 8-13 болған эмульгаторлар қатнасыуында болса М/С (май-суу) типиндеги эмульсия пайда болады. Эмульгатор тәбиятын хәм оның концентрациясын өзгертиу жолы менен суу-май типиндеги эмульсияларды май-суу типиндеги эмульсияға айландыруу мүмкин.

Мицелляр еритпелер хәм мицелла пайда етиуши сырт-актив затлар.

Хақыйқый еритпе менен коллоид еритпе аралығында болған системалар узак уақытларларға шекем ярым коллоидлар деген ат пенен аталып келди. «Ярым коллоид» термини менен бир қатарда және «семиколлоид» термининде ушырасып турар еди. Бирак ендигиден былай бул терминлер орнына «Лиофиль система», «мицелляр еритпе», «мицелла пайда етиуши сырт-актив затлар» деген терминлер қолланылмақта. Бул системалар хақыйқаттанда өз қасиетлери жағынан хақыйқый еритпе менен коллоид еритпе арасындағы жағдайды ийелейди. Бундай системаларда зат жағдайға қарап гейде хақыйқый еритпе халатында, гейде коллоид еритпе халатында болады. Буның себеби сонда, сол еритиуши ишинде ион, молекула халындағы ериуши зат бөлекшелери менен коллоид халаттағы зат бөлекшелери арасында теппе-теңлик турақласады. Оның халаты температура өзгериуи менен өзгереди. Бундай системалар қатарына түрли сабын еритпелери, ийлеуши затлар (таннинлер) алкалоидлар хәм басқа затлардың еритпелери киреди. Бул затлар қурамында полярсыз радикал хәм (мысалы, углеводород шынжырлары), полярлы функциональ группа-да болады.

Бундай системалар пайдалы қазылмаларды байытыуда үлкен әхмийетке ийе. Пульпаға усындай системалар қосылғанында флотацияцион реагенттиң руда сыртына адсорбилениуи жақсыланады.

«Сабынлар» дегенде алдыңғы уақытлары тек тойынған органик кислоталардың силтили металлар менен пайда еткен дузлар түсинилер еди хәм олар кир жууыуда қолланылады деп қаралатуғын еди.

Бирақ тез уақытта тек сабынларға емес, сульфокислоталардың дузлары $C_nH_{2n}+SO_3Me$ лерде кир жууыу затлары екенлиги анықланды. П.А.Ребиндер усынысы бойынша жетерли дәрежеде узынлыққа ийе болған углеводород шынжырлы хәмде гидрофиль полярлы функциональ группаға ийе болған сырт-актив затларды-да сабынлар хәм улыума жууыу затлары қатарына киргизиу мүмкин.

Сабын еритпелери (улыума жууыу затлары) дисперс системалар үшін стабилизаторлық уазыйпаны атқарады.

П.А. Ребиндер пикиринше сабынның кир жууыу тәсири бир қатар коллоид химиялық процесслар нәтийжеси болып есапланады, себеби кирдиң ығалланып жибиуи, пептизацияға ушырауы, эмульсия халатына өтиуи хәм стабиллениуи усаған басқышлардан ибарат. Жууылыушы зат сырты-кир жууыу затлары арасындағы өз-ара тәсир интенсивлигиниң артыуына шайқатыу, араластыруу, ысытыу усаған иләжлар

жәрдем береді. Бул тәсірлер нәтижесінде көбік көлемі көбейіп, оның өзі беккемлениді хәм кирдің жуыылған сыртқа қайталдан жабысыуы қыйынласады

Сабын еритпелери дерлик аңсат қалпине келиуши еритпелер қатарына киреди. Егер бул еритпе суйылтылса мицеллалар жемирилип, сабын молекулалары халына келеди. Сабын молекулалары дифиль (еки полюстен ибарат) сырт-актив затлар болғанлығы ушын олар дисперс фаза сыртына адсорбциялана алады; соның нәтижесінде жалпыламай мицелляр қабатлар пайда болыуы мүмкин. Демек, сабын еритпеси коллоид хәм дисперс системалар қатнаскан орталықта өз турақлылығын арттырады: коалесценция хәм коагуляциялардың иске асыуы қыйынласады.

Сабын еритпелери тәсірінде углеводородлардың сууда еригишлиги бир қанша артады, себеби, бул ўақытта сабын молекулалары менен углеводород молекулалары өз-ара тартысуы күшлери тәсірінде бир-бири менен биригип, ири ассоциатлар пайда етеди. Сабын молекуласындағы полярлы, ионоген группалар суў тәрепке бағдарланып, углеводород группалар бир-бири менен биригеди, нәтижеде мицеллалар келип шығады; ионоген группалар эне усы мицеллалар тәрепинен адсорбланып, углеводород звенолар арасында орналасады хәм системаны турақлы халатқа келтиреді. Бул жерде соллюбилизация процессы пайда болады. Затлардың сырт-актив затлар мицеллаларында ериу қубылысы соллюбилизация делинеди.

Пайдалы қазылма рудаларды байытууда, жасалма шерим, клёнка, резина хәм басқа материаллар таярлау ушын керекли реагентлер таңлауда соллюбилизация қубылысына үлкен итибар беріуге туўры келеди.

Қатты дене беккемлигинің адсорбция себепли төменлеуі П.А.Ребиндер эффекти.

Көмир хәм пайдалы қазылма рудаларды байытууда хәм берекетлеуде шихтаның монодисперс (яғный өлшемлери бир-бирине жақын) болыуы жүдә үлкен әхмийетке ийе.

Буның ушын шихта (руда ямаса көмир) майдаланғаннан кейин хәр түрли етип сортлау керек болады. Қатты денени майдалау ушын оның беккемлигин төменлетіуге туўры келеди, себеби заттың беккемлиги қанша киши болса, оны майдалау сонша аңсат болады. Ири дене майдаланғанында жүдә көп майда-майда денелер-бөлекшелер пайда болыуы себепли улыума сырт үлкенлеседи; солай етип майдаланыу қубылысы жаңа сырттың пайда болыуы менен келип шығатуғын қубылыс; демек бул жерде-де сырт қубылыслар үлкен роль ойнайды. Академик П.А. Ребиндер түсиндириуине муўапық «Қатты денениң майдаланыуы қоршаған орталық пенен шегараланған жаңа сыртлардың эсте-ақырын раўажланыуынан ибарат болады», «қатты денениң беккемлиги усы дене сыртында пайда болатуғын адсорбция қубылыслары себепли төменлеуі керек. Бул қағыйда кейин ала Ребиндер эффекти деп аталатуғын болды. Бул қубылыстың мәнисі сонда қатты денеге сырт-актив зат адсорбцияланғанында қатты дене затының деформацияға хәм майдаланыуға көрсететуғын қарсылық тәсіри, сырт керимлиги кемейеди; сол себепли бул затты майдалау ушын керек болған энергия мәнисиде кемейеди.

Қатты денениң майдаланыуы майда-майда жарықлар пайда болыуынан басланады, усы жарықларға сыртқы орталықтан сырт-актив зат жутылыуы себепли майдаланыу оғада аңсатласады. Оннан тысқары, адсорбланған зат жарықлар сыртын жағалап салыстырмалы тез хәрекетленип диффузияланады. Натийжеде қатты заттың беккемлиги жүдә тез пәсейип кетеди. Бул қубылыс қатты зат беккемлигинің адсорбция себепли пәсейіуі деп аталады. Мысалы, тау жынысларын майдалауда сырт-актив зат қосыу арқалы майдалау тезлигин 60% арттыруу мүмкин. Қатты дене беккемлигин пәсейітуши затлар қатарына сууды-да киргизіуге болады. Суу хәк тасының қаттылығын 27%, кварцтың қаттылығын 22% пәсейте алады.

Б.В. Дерягин хәм И.И. Абрикосова усынған теорияға муўапық, еки қатты дене сыртлары арасындағы жуқа қуўыс орынға суйықлық кирип алса, мине усы суйықлық қабаты «кеңейтiуши басым» көрсетип, сыртларды бир-биринен ажыратыўға хәрекет қылады. Олар өз теорияларын қатты сырт арасына жайласқан жуқа хаўа қабаты мысалында тәжирийбеде дәлиледи. Пайда болған нәтийжеге қарағанда, бул басым үлкенлиги сыртлар арасындағы қабат үлкенлигине байланыслы екенлиги белгили болды. Слюда минералындағы пластинкалар аралық бослықларға суў берилсе, слюда гидрофиль зат болғанлығы ушын суўды өзине тартып алады; сыртлар аралық қабатта кеңейтiуши басым келип шыққанлығы себепли слюда бөлеги тезден майдалана баслайды.

Таў жынысларын майдалаўда суўға түрли қосымшалар араластырыў жақсы нәтийжелер береді. Мысалы, кварцлы алюмосиликатларды майдалаўда суўға Na^+ , Cl^- , Al^{3+} усаған ионлар бар затлар қосыў, карбонат таў жынысларын (хәк тасы, мергель) майдалаўда Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} усаған ионлар бар затлар қосыў жақсы нәтийжелер береді. Бул мақсетлер ушын Өз РИА академиги коллоид химия китабы авторларының бири К.С. Ахмедов басшылығында полиэлектролитлерди колланыўда үлкен пайда келтиреді. («Полиэлектролитлер бабына қараң»)

Сырт актив затлар көмир хәм басқа пайдалы қазылмаларды брикетлеўде-де үлкен әхмийетке ийе.

Адгезивлер.

Суйықлық қатты денеге адсорбланғанда бир қатты сырттың екінши қатты сырт пенен жабысыў (адгезион) тәсири артыўы мүмкин. Қатты сыртлардың өз-ара жабысыўына жәрдем бериўши затлар адгезивлер деп аталады. Олар төмендегише классларға бөлинеди:

I. Органик адгезивлер: 1. Нефть тийкарында таярланған адгезивлер (нефть-битумлар, гудронлар хәм мазутлар) 2. Қатты жаныўшы қазылмалар тийкарында таярланған адгезивлер (смоалар, шириндилер кокслеў хәм ярым кокслеў қалдықлары). Олар қатарына таскөмир тийкарында таярланған адгезивлер, тәбийий газ тийкарында таярланған адгезивлерде киреди. 3. Хайўанлардан алынатуғын затлардан таярланған адгезивлер: казеин, желатина, альбумин х.т.б. 4. Өсимлик затлары тийкарында таярланған адгезивлер: крахмал, ширеш х.т.б. 5. Жоқары молекуляр бирикпелер тийкарында таярланған адгезивлер (эпоксид смоалар, полиакриламид х.б.).

II. Анорганик адгезивлер: 1. Аллюмолсиликатлар (геллер), 2. Сульфатлар кальций сульфат (гипс), магний сульфат, 3. Карбонатлар-калций карбонат (хәктас), магний карбонат (магнезит), кальций-магнийли карбонат (доломит). 4. Цементлер (портланд цемент, раман-цемент, хәм басқа цементлер). 5. Фосфатлар, 6. Ериўши әйнек. 7. Силикальцитлер. 8. Өндирис қалдықлары (шлаклар, шойын қырындылары х.т.б.).

III. Қурамалы адгезивлер: 1. Органик затлар менен минераль затлар араласпасы тийкарында таярланған адгезивлер; 2. Органик затлар тийкарында таярланған қурамалы адгезивлер (сульфат-спирт барда х.б) 3. Анорганик затлар тийкарында таярланған қурамалы адгезивлер.

Затларды брикетлеў ушын унтақ халаттағы зат беккем ыдыста үлкен басым астында қысылады; басым тәсириде тығызланыў пайда болып, зат брикетке айланады. Брикетлеў түрли формасынд таярланыўы мүмкин.

Көмирди брикетлеўде сырт-актив затлардың ролин көрип шығайық. Көпшилик жағдайда қоңыр көмир брикетленеди, соның менен оның сыпаты жақсыланады. Гейде көмирди брикетлеў ушын жабыстырыўшы зат сыпатында көмирдің өз қурамында бар затлардан пайдаланады. Бирақта жоқары сортлы көмирлерден брикетлеўде арнаўлы түрли жабыстырыўшы затлар қолланылады.

Кейин ўақытлары жақсы сортлы көмирди брикетлеў ушын нефть тийкарында таярлаған адгезивлер менен бир қатарда синтетик полимерлер тийкарында таярланған жабыстырыўшы материаллардан-да пайдаланылмақта.

Қадағалау сораулары

1. Сырт-актив затлар хәм сырт-активлик дегенде нени түсинесиз?
2. Сырт-активлик түсинигине П.А.Ребиндер қандай анықлама берген?
3. Қандай жағдайда зат тойынғанда сырт-актив емес халатқа айланады?
4. Сырт-актив затлардың қәсийетлеринде Лиофиль хәм Лиофоб группалар қандай әхмийетке ийе?
5. Сырт-актив затлардың түрлерин айтып бериң? Олар қатарына қандай затлар киреди?
6. Сырт-актив затлар тәсир етиўинде орталық рН тың әхмийети нелерден ибарат?
7. Анион-актив хәм катион актив затлар ҳаққында нелерди билесиз?
8. Хәкыйқый еригиш хәм коллоид еригиш дифиль сырт-актив затлар ҳаққында не билесиз?
9. Соллюфизация қубылысы дегенде қандай қубылысты түсинесиз?
10. Коллоид сырт-актив затлардың гидрофиль-лиофиль балансы (ГЛБ) деген не? Түсиндирип бериң?
11. Мицелла пайда етиўши сырт-актив затлар ҳаққында не билесиз?
12. П.А. Ребиндер әффекти деген не?
13. Б.В. Дерягин хәм И.И. Абрикосова қандай теория усынған?
14. Адгезивлер деген не? Олардың классификациясы ҳаққында не билесиз?
15. Брикетлеў хәм бунда адсорбцияның әхмийети ҳаққында айтып бериң?

Әдебиятлар.

1. Нурымбетов Б. Лекция тексти.
2. Ахмедов К.С.,Рахимов Х.Р. коллоид химия Т. 1992ж.
3. Воюцкий С.С. курс коллоидной химий М.1985 г.
4. Фролов Ю.Г. курс коллоидной химий 1989 г.

Лекция 12. Коллоид системалардың электр қасиеттері.

Жоба:

1. Қос электр қабаты хақындағы түсиник.
2. Электрокапилляр кубылыстар.
3. Липпман теңлемеси.
4. Капилляр электрметр.
5. Сырт-актив затлар адсорбланыуының электрокапилляр иймек сызық көринисине тәсири.

Қос электр қабаты хақындағы түсиник.

Фазалар аралық сыртта пайда болатуғын электр кубылыстарын (адсорбциядағы сыяқлы) артықмаш сырт энергиясының пайда болыуы хэм фазалар арасындағы өз-ара тәсирлердің нәтижесінде деп қарау мүмкин. Гетероген система өзіннің сырт энергиясын кемейтуге ұмытылыуы нәтижесінде сырт қабаттағы полярлы молекула, ион хэм электронлардың хәрекеті белгилі бағдарда өзгереді, мысалы, ионлар химиялық потенциалы үлкен болған фазадан химиялық потенциал киші болған фазаға өтеді; кейнінде бір-бирине тийіп турған фазалар шегарасында үлкенлік жағынан өз-ара тең, бірақ қарама-қарсы белгидеги зарядлар пайда болады. Соның ушын өзіннің потенциалына, зарядына хэм басқа қасиетлеріне ийе болған қос электр қабат пайда болады хэм тепе-теңлік жағдай турақласады (себеби пайда болған потенциал ионлардың бір фазадан екінші фазаға өтуіне қарсылық көрсетеді). Фазалар аралық электр кубылыстар дисперс системалардың стабилленіуі, коагуляцияланыуы, электрокапилляр хэм электрокинетик және де ион алмасуы қасиетлерін түсиніуі ушын әхмийетке ийе болғанлықтан бул процесстердің ұлыуа теориясы коллоид химия курсынде толық баян етіледі, олар илимнің басқа тарауларында (мысалы, электрод процесстар теориясында, ярым өткізгіштер химиясында, каталитик процесстар хэм биология тарауларында)-да үлкен әхмийетке ийе.

Қос электр қабаттың пайда болыуы хақында үш түрлі механизм ұсынылған. Олардан біріншіси-ион ямаса электрон түріндеги зарядтың бір фазадан екінші фазаға өтуінен ибарат. Мәселен, газ фаза менен шегераланып турған металл өз ионларын газ фазаға бере алады. Бул процесс ұақтында орынлаған жұмыстың үлкенлігі металлдан электронды шығарып жиберіуі ушын кереклі жұмыс мәніси менен өлшенеді. Металлдан электронның шығып кетіуі интенсивлігі температура жоқарылаған сайын жоқарылап барады, бул кубылыс физика курсынде термоэлектрон эмиссия деп аталады. Соның нәтижесінде металл оң зарядқа, газ фаза теріс зарядқа ийе болып қалады. Шегера сыртта пайда болған электр потенциал электронлардың металлдан және де шығып кетіуіне қарсылық көрсетеді хэм системада тепе-теңлік турақласады.

Газ фазада металл сыртындағы оң зарядқа тең теріс заряд пайда болады; солай етип, қос электр қабат пайда болады. Бір қыйлы зарядланған ионлардың бір фазадан екінші фазаға көбірек өтуі нәтижесінде қос электр қабаттың пайда болыуы ушын сууда аз ерийтуғын гүмис иодит шөкпеси менен суу арасындағы сырт қабат мысал бола алады.

Гүмис ионлары йод ионларына қарағанда көбірек гидратланыуы себеплі гүмис ионлары суу фазаға салыстырғанда көбірек өтеді. Соның ушын гүмис иодиди сыртына теріс зарядлы йод ионлары көбірек адсорбланып қалады. Өне усы теріс ионлар шегера қабатта оң зарядлы гүмис ионларын өзине тартып нейтралланып турады. Енді сууға гүмис нитрат (яғный сууда жақсы ерийтуғын гүмис дузы) қоссақ, гүмис ионларының электрохимиялық потенциалы артып кетеді. Соның нәтижесінде гүмис йодид сыртынан йод ионлары ертипеге көбірек өте баслайды. Шөкпе сырты оң зарядлы болып қалады, йод ионлары болса қарсы ионлар ұазыйпасын атқара баслайды, гейде бул кубылыс автоадсорбция делинеді, себеби бундай шегера сыртқа усы сырт заты қурамындағы

элемент ионы көбірек адсорбцияланады. Усыған тийкарланып Фаянс хэм Панет шегера сырты зарядын анықлау үшін төменлеги қағыйданы баянлайды.

Бирер еритпеге бирер фаза батырылса, еритпеден сол фаза заты курамына ериген элемент ионлары биринши гезекте адсорбцияланады. Солай етип еритпеге батырылған фаза шегерасының заряды сол ионлардың заряды белгиси менен бир қыйлы болып калады.

Қос электр қабат пайда болыуының екінши механизми қатты фаза курамына кирмейтуғын ионлардың фазалар аралық сыртқа таңланып адсорбцияланыуынан ибарат. Бул жағдайда системаға араласып қалған қосымша затлар курамындағы затлар адсорбланады. Мысалы, металл-суу системасына NaCl еритпеси қосылса, металл сыртына хлорид ионлар сайлап адсорбцияланады. Металл сыртында артықмаш терис заряд (хлорид ионлар қабаты) хэм еритпениң металл сыртына жақын бөлимінде натрий ионларынан ибарат оң заряд қабаты пайда болады. Егер металл хэм суудан ибарат ситемаға ионоген сырт актив зат қоссақ, бул зат молекуласының органик бөлими металл сыртына адсорбланып, молекула курамындағы екінши ион суу фазада қарсы ион ұазыйпасын атқара баслайды. Сырт-актив-зат өз-ара араласпайтуғын еки суйық фазалар сыртына (мысалы, бензол-суу сыртына) да адсорбцияланыуы мүмкин. Бул жағдайда сырт-актив заттың полярлы бөлими суу фаза тәрепке жөнеледи; ол жерде диссоциланып, суу фаза сыртында анық белгидеги электр қабат пайда етеди; сырт-актив заттың полярсыз бөлими сырттың зарядланыуын тәмийинлейди.

Қос электр қабат пайда болыуының үшінши механизмин қарап көрейик. Ойлап қарайық, еки фазадан ибарат системаға ионларға тарқалмайтуғын зат қосылған болып, ол фазалар шегерасына адсорбциялана алмасын. Бундай жағдайларда фазаларды пайда еткен затлар курамындағы полярлы молекулалар өз жағдайын бирер фаза тәрепке өзгертип, шегера сыртқа оң ямаса терис белгили заряд береді. Сол фаза зарядының белгиси төменде келтирилген КЁН қағыйдасына мууапық анықланады: бир-бирине тийип тұрған еки фазадан хәр бириниң диэлектрик синдириушеңлиги үлкен болса, сол фаза оң зарядланады. Суудың диэлектрик константасы (синдириушеңлиги) жүдә үлкен ($\Sigma = 81$) солай етип, суу хэм қатты денеден ибарат системада пайда болатуғын қос электр қабатта сууға батырылған қатты зат сырты көбинше терис зарядқа, суу сырты болса оң зарядқа ийе болады.

Электрокапилляр қубылыслар.

Егер бирер суйық фазаның хеш қандай нәрсе менен бәнт болмаған бос сыртына электр заряд берсек, суйықлық өзиниң сырт керимлигин кемейтирип жибереди. Буның себеби сонда, сырттағы өз-ара күшти бөлекшелер бирдей белгидеги заряд қабыллағанынан кейин бир-биринен узақласып, олар арасындағы өз-ара тартысуу күшлери (сондай ақ суйықлықтың сырт керимлиги), кемейип кетеди.

Егер суйықлық сырты бос болмай, дәслеп, мысалы, оң зарядқа ийе болған болса, бундай сыртқа терис заряд бергенимизде суйықлық сырт керимлигиниң кемейиуи қарама-қарсы зарядлар муғдарлары арасындағы қатнасқа байланыслы болады.

Фазалар шегерасында болған зарядтың (понециаллар айырмасының) сырт керимлигине тәсирин көрсетиуши қубылыслар-электрокапилляр қубылыслар деп аталады. Олар қос электр қабатта пайда болады. Бул қубылысларды үйрениу нәтижесинде заряд мәнисі менен сырт керимлик арасында байланыс барлығы анықланады, әне усы байланыстың график көриниси электрокапилляр иймек сызықлардан ибарат. Электрокапилляр қубылысларды ең дәслеп электролитлердиң суудағы еритпелери менен сынап шегерасындағы сыртлар мысалында 1873-жылы Липпман өзи ислеген капиллярэлектрометр жәрдемінде изертлеген. Кейин ала оның изертлеулери Гуй (1910 жылы) А.Н. Фрумкин (1919 жылы) хэм басқа алымлардың жұмысларында рауажландырылды.

Ойлап қарайық, сынап металы сынап дузының суйылтылған еритпесине батырылып қойылған болсын. Сынап ионларын суудың полярлы молекулалары өзине тартып алыуы

себебли сынаптың сырт-керимлиги кемейип кетеди. Енди сынап дузы еритпесиндеги сынап сыртына терис электр заряд берип бул сыртты полярлап барсақ сынаптың сырт керимлиги менен сынап сыртының заряды арасында байланыс барлығын байқаймыз. Сынап сыртындағы оң заряд кемейген сайын сынап пенен еритпе шегерасында сырт керимлик артып барады. Сынап сыртындағы барлық оң зарядлар нейтралланып болғаннан кейин, яғный сынап сыртының заряды нөлге тең болғанында сырт керимлик үлкенлиги максимал мәниске ериседи. Сынап сыртында терис заряд көбейе берсе, сынап пенен еритпе шегерасындағы сырт керимлик кемейе баслайды.

Егер абсциссалар көшерине сынап сыртындағы электр заряд мәнислери, ординаталар көшерине сынап пенен еритпе арасындағы сырт керимлик қойылса, парабола формуласындағы диаграмма пайда болады. (26-сүүрет).

Бул диаграммада сынап пенен еритпе арасындағы сырт керимликтің максимал мәнисі бақланатуғын точката сынап сыртының электр заряды нөлге тең (φ_0) болады. Бул

точката сырт керимлик зарядқа байланыслы болмайды, солай етип, бул жерде $\frac{d\sigma}{d\varphi} = 0$

болады. Бирақта бул точката электр потенциалының ҳақықый мәнис нөлге тең болмайды, бул жерде тек сырттағы потенциал қарама-қарсы тысқы потенциал менен теңлеседи.

Сырт-актив затлар адсорбланыуының электрокапилляр иймек сызык көринисине тәсири.

Егер еритпедіе сырт-актив зат қатнасса электрокапилляр иймек сызык өз формуласын кескин өзгертеди, себеби, сырт актив зат сынапқа адсорбцияланып (электрпотенциал тәсиринен тысқары) қосымша тәсир көрсетеди хәм сынаптың сырт керимлигин өзгертип жибереди. Бул өзгерислердің үлкенлиги сырт актив заттың тәбиятына хәм оның концентрациясына байланыслы. Оннан басқа, еки фазаның шегера сыртына адсорбланатуғын сырт актив зат муғдары Липпман теңлемесине мууапық потенциал үлкенлигине де байланыслы. Егер сырт актив зат сезилерли дәрежеде ионоген харатерге йие болмаса, ол сырттың электр потенциал киши (сырт керимлиги үлкен) тарауларына көбирек адсорбцияланады. Бул жуумақты тәжирийбеде сынап көриу ушын төмендеги үш түрли жағдайда электрокапилляр диаграммалар алынған (27-сүүрет).

1. Электролит сыпатында таза натрий сульфат еритпеси қолланылған; 2. Натрий сульфат еритпесине пропион кислота C_2H_3*COOH қосылған; 3. Натрий сульфат еритпесине май кислота C_3H_7COOH қосылған.

Сүүреттен көринип турғанындай, ионоген емес сырт актив зат қатнасқанында электрокапилляр иймек сызыктың максимумы төменлейди, бирақ абсциссалар көшери бойынша жылыспайды. Ионоген сырт-актив зат қосылғанында максимум пәсейип ғана қалмастан абсциссалар көшери бойынша жылысады да OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} усаған

Ионлар электрокапилляр иймек сызык формуласына дерлик тәсир көрсетпейди, себеби бул ионлар сууға салыстырғанда сырт-активлик көрсетпейди; олар күшли түрде гидратланады хәм сынап сыртына адсорбцияланбайды. Бирақ Cl^- , Br^- , CNS^- , J^- , S^{2-}

Усаған анионлар сырт активлик көрсетеди, олардың сынап сыртына адсорбцияланыуы



қатарында күшейип барады. Бул ионлар қатнасында электрокапилляр иймек сызыктың максимумы төменлейди хәм терис потенциаллар тәрепке жылысады.

27-сүүретте KOH , RCl , KBr , $RCNS$, RJ , R_2S лер қатнасында пайда болған электрокапилляр диаграммалар көрсетилген. Сырт актив анионлар адсорбиленгенде фазалар аралық сырт керимлик кемейип ғана қоймай, иймек сызык максимумлары терис потенциаллар тәрепке жылысады.

Th^{3+} , Al^{3+} усаған сырт актив катионлар қатнасқан болса кери байланыстық бақланады, яғный электрокапилляр иймек сызық максимумлары пәсейип, оң потенциаллар тәрәпке жылысады.

Қадағалау сораулары

1. Қос электр қабаттың пайда болыуы ҳаққында не билесиз?
2. Қос электр қабаттың пайда болыу механизмлери тууралы айтып бериң?
3. Фаянс хәм Панет қағыйдалары тууралы не билесиз?
4. Электрокапилляр қубылысларға мысаллар келитриң?
5. Электрокапилляр графиклер қалай сызылады?
6. Липпман теңлемелери нелер ҳаққында мағлыұмат береди?
7. Электрокапилляр қубылысларды тәжирийбеде изертлеу нәтийжелери ҳаққында айтып бериң?
8. Сырт актив затлардың адсорбцияланыуы электрокапилляр графиклерде қандай көриниске ийе?

Әдебиятлар.

1. Нурымбетов Б. Лекция тексти.
2. Ахмедов К.С., Рахимов Х.Р. коллоид химия Т. 1992ж.
3. Воюцкий С.С. курс коллоидной химий М.1985 г.
4. Фролов Ю.Г. курс коллоидной химий 1989 г.

Лекция 13

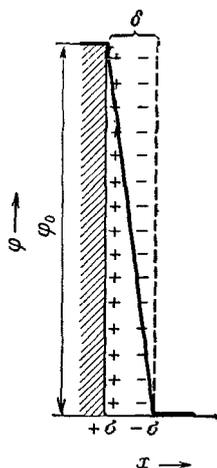
Қос электр қабаттың дүзилісі хақында теориялар.

Жоба:

1. Қос электр қабаттың дүзилісі хақында теориялар.
2. Гуй хэм Чеплин теориясы, қос электр қабат қалыңлығы О.Штерн теориясы.
3. Электро-кинетик потенциал.
4. Электрофорез хэм электроосмос. Шөгiй хэм ағып шығыу потенциаллары.

Қос электр қабаттың дүзилісі хақында теориялар.

Қос электр қабаттың дүзилісі хақында түсиниклердің пайда болғанына 100 жылдан асып кетти. Өткен дәуір ишінде қос электр қабат дүзилісі хақындағы түсиниклер тийкарлы түрде өзгерип турды. Қос электр қабат пайда болыуы хақындағы түсиниклерді дәслеп Квинке алға сүрді. Қос электр қабаттың дүзилісін биринши мәрте Гельмгольц хэм Перрен түсиндирип берген еди. Олардың пикиринше, қос электр қабат тап жалпақ конденсаторға усап дүзилген болып, зарядлар фазалар шегерасында еки карама-қарсы ионлар қатары формуласында жайласады. Еки қабаттың бири қатты дене сыртына тиккелей жабысып турады, екіншиси (яғный бириншиге салыстырғанда карама-қарсы зарядлы қабат) болса суйықлық орталығында болады. қабатлар арасындағы аралық жүдә киши болып оның қалыңлығы молекулалардың (ямаса сольватланған ионлардың) радиуслары үлкенлигине жақын болады. Гельмгольц пикиринше, қос электр қабат төмендеги тәртіпте пайда болады. Дәслеп, қатты фаза сыртына оң ямаса терис ионлар адсорбцияланады; олардың сыртта плюс ямаса минус белгидеги ионлар қабатын пайда етеди. Бул қабат потенциал белгилеуши қабат деп аталады. Еритпедеги карама-қарсы белгидеги ионлар қатты фаза сыртындағы алдын адсорбцияланып алған ионларға мүмкин болғанынша жақын жайласыуға умтылады. Нәтийжеде аралығы 1-2 молекула радиусына тең болған карама-қарсы зарядлы ионлардан ибарат қос электр қабат пайда болады. олардың бири қатты фаза сыртынан, екіншиси-еритпе орталығынан орын алады (28-сүўрет А).



28 а сүўрет. Гельмгольц хэм Перрен теориясы бойынша қос электр қабаттың дүзилісі

Бундай қос электр қабат ишінде электр потенциалының мәніси тап конденсатордағы сыяқлы (туўры сызык бойынша) кескин өзгериуи керек; қос электр қабат сыртындағы электр мәніси q_s тиң үлкенлиги жалпақ конденсатор теориясына муўапык төмендеги теңлеме:

$$q_s = \frac{\epsilon}{4\pi\ell} \cdot \varphi_0 \quad (\text{VI. 1})$$

тийкарында анықлауы мүмкін. Бул теңлемде ε -орталықтың диэлектрик константасы, ℓ -карама-қарсы зарядлы қабатлар арасындағы потенциаллар айырмасы. 29-сүўретте Гельмгольц хэм Перрен усыңған қос электр қабаттың дүзиліс схемасы келтирилген.

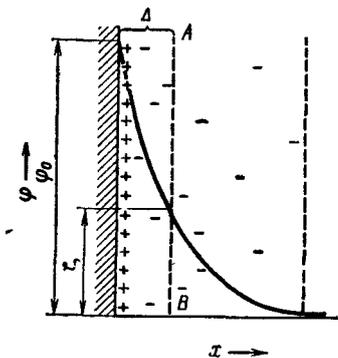
Сүўреттің штрихланған бөлими еритпени аңлатады (қабат ишинде хәрекет етип турыўшы ионлар сүўретте көрсетилмеген). Сүўретте $+q$ хэм $-q$ сыртлары арасындағы пунктир сызық электр потенциал мәнисиниң өзгерисин көрсетеди. Бул мәнис қатты фаза менен еритпе арасындағы потенциаллар айырмасында аңлатады.

Биринши көриўден –ақ, егер ионлар суйықлық ишинде мудама пайда болып туратуғын Браун қозғалысында қатнаса алмаса ғана жоқарыдағы теңлеме мақсетке муўапық болар еди, деген жуўмақ келип шығады. Соған хэм басқада емшиликлерине қарап Гельмгольц хэм Перрен теориясы заманагой коллоид химияда тек тарийхый әхмийетке ийе болып қалған. Бул схеманың тийкаргы кемшилиги тағы сонда Гельмгольц хэм Перрен қабатлар арасындағы аралықты жүдә киши (молекула радиусына тең) деп ойлаған еди. Гидродинамик изерт леўлер қатты фаза сыртына жабысқақ суйықлық қабатының қалыңлығы Гельмгольц теориясындағыға қарағанда бир неше есе үлкен екенлигин қорсетти. Бул теорияға қарағанда қатты фаза хэм еритпе арасындағы улыўма потенциал менен электрокинетик потенциал бир-биринен парқланбаслығы керек еди. Бирақта, олар бир-биринен парықланды. Гельмгольц-Перрен теориясына кейин – ала М.Смолуковский тәрәпинен раўажландырылды. Ол бул теориядан электр кинетик қубылысларды сыпатлаў ушын пайдаланды.

Гуй хэм Чеппмен теориясы. Бир-биринен қабарсыз 1910-жылы Гуй хэм 1913-жылы Чеппмен қос электр қабат дүзиліси ҳаққында өзлериниң теориясын усынды. Бул теорияға қарағанда, қос электр қабат пайда болыўында бир тәрәптен қарама-қарсы зарядларды еки қабат формуласында жыйнаўға умытылған электростатик тартысыў күши хэм екінши тәрәптен, ионларды суйықлық ишинде тарқатыўшы Броун (ыссылық) қозғалысы күши бар екенлиги үлкен әхмийетке ийе.

Гуй хэм Чеппмен қос электр қабат қурамындағы қарсы ионлар қабаты диффуз (жайық) дүзиліске ийе деп түсинген еди. (28-сүўрет). Бул теория Гельмгольц хэм Перрен усыңған пикиртеги бир қанша кемшиликлерди салыстырыўға миясар болды. Гуй хэм Чеппмен теориясына муўапық, қатты фаза сыртындағы электр қабат өзине эквивалент муғдарда еритпеден қарама-қарсы белгидеги зарядларды тартып алып моноион қабат пайда етиўге умтылады, бирақта суйықлық ишиндеги ыссылық хәрекеті бул ионларды еритпе көлемине тарқатып жутады. Сол себепли қатты фазаға жақын жерде қарама-қарсы ионлар концентрациясы ең жоқары мәниске ийе болды, қатты фазадан узақлақан сайын қарсы ионлар концентрациясы кемейип барды. Ерипе менен қатты фаза шегерасында қатты фазадағы зарядлар қабатының электр майданы жүдә күшли болады; қатты фаза сырттан узақласқан сайын бул электр майданның күши әсте ақырын әзизлеп барады, қос қабаттың қарсы ионлары ыссылық хәрекеті тәсириненен көбирек жайыла баслайды, хэм жүдә, олардың концентрациясы еритпе ишиндеги концентрацияға теңлесип қалады.

Солай етип қатты фаза менен байланысқан қарсы ионлардың теппе-теңлик жағдайда турыўшы динамик диффуз жайық қабаты пайда болады. Диффуз қабаттың қалыңлығы ионлардың кинетик энергияларына байланыслы болып абсолют нөлге жақын температураларға қарсы ионлардың хәммеси қатты фаза сыртына жақын жерге орналасады. Солай етип, абсолют нолде қос электр қабат жалпақ конденсатор дүзилісине ийе болады. 30-сүўретте Гуй хэм Чеппмен теориясына муўапық қос электр қабаттың дүзиліс схемасы көрсетилген.



30-сүүрет. Гуй-Чэпменнің қос электр қабат схемасы:

Схемадан көрингенидей, бул жағдайда потенциал Гельмгольц, Перрен теориясындағыдай тик сызық бойынша емес, ал иймек сызық бойынша пәсейеди.

Гуй-Чэпмен теориясы электрокинетик қубылыстарды жақсы түсіндириўге имканият береді. Бирақ ол коллоидлардың қайта зарядланыў қубылыстарын, валентлиги бир қыйлы болсада, тәбиятлары басқаша болған анионлар тәсирин түсіндирип бере алмады; ол суйылтылған коллоид еритпелер ушын ғана қолланылады; Гуй-Чэпмен теңлемесин концентрленген коллоид еритпелер ушын толығы менен қолланыўға болмайды. Бул қыйыншылықлардың хәммеси О.Штерн теориясында сапластырылды.

Қос электр қабаттың дүзиліси хәққында О.Штерн теориясы.

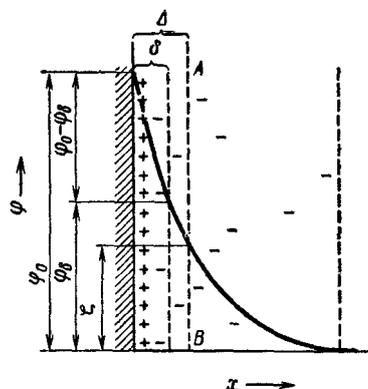
Қос электр қабаттың дүзиліси хәққында 1924-жылы Штерн усынған теорияда Гельмгольц Перрен хәм Гуй-Чэпмен теориялары бириктириледі.

Бул теорияны дәретиўде Штерн төмнеде баян етилген еки болжаўды усынады.

Биринши-хәр қандай ион өзине тәң хәр қандай өлшемге ийе.

Екиншиден-ионлар Вандер-Ваальс күшлери тәсиринде өзине тән түрде қатты фаза сыртына адсорбилана алады.

Бирақта қарсы ионлар қарсы фаза сыртына ион радиусына үлкенирек аралыққа шекем жақынласа алмайды, себеби, Ван-дер-Ваальс күшлери электрик тәбиятқа ийе болмағанлықтан олардың тәсири аралық үлкенлеўи менен тезден әзиленип кетеди; бул күшлер сырттан шама менен 0,1-0,3нм узақ аралықларға шекем ғана өз тәсирин көрсете алады. Штерин пикирине муўапық, қарсы ионлардың тек бир бөлими қатты фаза жақынында 1-2 молекула радиусына тең аралықта (ол σ менен белгиленген) Гельмгольц (ямаса адсорбцион) қабатын пайда етеди.



31-сүүрет О. Штерннің қос электр қабат схемасы: АВ-сүйкеліс шегерасы, σ -бир-еки молекула диаметирине тең тегис конденсатор сыртлары арасындағы аралық

(Гельмгольц-Перрен түсиниги есапқа алынған) еритпе суйылтырылғанда диффуз қабат кеңейип, φ - потенциал үлкенлейди. Электродит қосылғанында керисинше диффуз қабат тараяды, φ_0 - потенциал киширейеди.

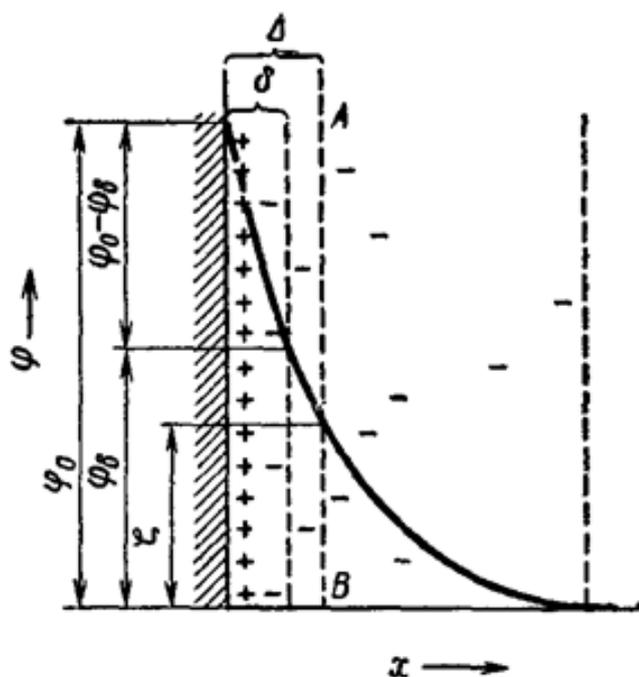
Сырттағы (яғный потенциал белгилеуши) ионлар зарядын толығы менен конфесациялау ушын керекли болған қарсы ионлардың қалған бөлими болса диффуз (жайық) тәртіпте орналасады (28-сүүрет Г) Штерн диаграммасының бул бөлими Гуй-Чэпмен диаграммасындағыға усаған болады.

Солай етип қос электр қааттың дүзилиси қатты фаза сыртында зарядттың пайда болыу механизмине емес, ал зарядлардың сыртта орналасуына байланыслы екенин көремиз.

Штерн усынған қос электр қааттың дүзилиси 31-сүүретте көрсетилген. Бул жерде φ - қатты фаза сыртындағы барлық ионлар потенциалы, φ_0 - Гельмгольц қабаты ишинде λ_0 - диң төменлеуи ($\varphi_x - \varphi_\sigma$) болса φ_0 ниң диффуз қаатта төменлеуи, солай етип:

$$\varphi_0 = \varphi_\delta + (\varphi_0 - \varphi_\delta)$$

АВ-«сүйкелис» тезлиги



31-сүүрет. Штерн усынған қос электр қааттың дүзилиси

Штерн теориясы коллоид бөлекшелердиң қайта зарядланыу кубылысын түсіндире алды, себеби Штерн пикиринше, қос электр қааттың дүзилисине қарсы йонлар тәбияты үлкен тәсир көрсетеди. Егер еритпеге электродит қосылса, диффуз қабат қысқарып, қарсы ионлар адсорбция қабатқа көбирек жыйнала баслайды, соның нәтийжесинде қос электр қабат Гельмгольц-Перрен схемасына жақын дүзилiske ийе болып қалады, бунда дзета-потенциал мәниси кемейеди (дзета потенциал анықламасы кейинги темаларда айтылады). Егер еритпе суйылтылса, диффуз қабат, керисинше үлкенлейди хәм потенциал көбейеди.

Қос электр қабат дүзилисине қарсы ионлардың хәр түрли валентликке ийе екенлигиде үлкен тәсир көрсетеди, себеби Штерн пикиринше, диффуз қааттың қалыңлығы хәм адсорбция қабаттағы қарсы ионлар саны олардың валентлигине байланыслы болады.

Солай етип, қарсы ионның валентлиги қанша қатты болса, диффуз қабат сонша жуқа хәм дзета-потенциал соншелли киши мәниске ийе болады.

Егер барлық қарсы ионлардың валентликлери бирдей болса, қос қабаттың дүзилісіне бул ионлардың полярланыуы хәм гидратланыуы қәсийетлери өз тәсирин көрсетеди. Көбирек полярланғыш қарсы ионлар қосымша адсорбцион күшлерди пайда етиуи себепли қос электр қабат көбирек кишилейди. Анионлар катионларға қарағанда үлкен радиусқа ийе болғанлығы ушын олар көбирек полярланады. Мысалы, Na^+ диң радиусы (0,096нм) Cl^- ион радиусы (0,81 нм дан) бир қанша киши, соған қарағанда Na^+ ниң полярланыулығы $a = 0,19 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, хлордики $a = 3,6 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, усы себепли анионлар қатты фазаға көбирек адсорбцияланады.

Хақыйқаттанда, тәбиятта ушырасатуғын жүдә көп қатты денелердиң сырты терис зарядқа ийе болады.

Ионның радиусы үлкенлеген сайын оның гидратланыуы қәсийети төменлейди. Солай етип аз гидратланатуғын ион қос электр қабат қалыңлығын қобирек қыскартады.

Қос электр қабат хаққындағы теорияларды рус алымлары А.Н.Фрункин хәм Б.В.Дерягин жәнede раўажландырып жаңа теория дәретти. Бул теория бойынша, сууык хәм қатты дене фазалардың бир-бирине салыстырмалы хәрекетлениу сырты (“сүйкелісиу тезлиги”) қатты фазадан белгили аралық узакқа жайласқан болады (32-сүўретте m сызығы менен көрсетилген).

32-сүўрет қос электр қабаттың хәзирги дәўирде қабыл етилген схемасы.

Қос электр қабаттың дүзиліси хаққындағы хәзирги теория тийкарында электр кинетик, электр-капилляр кубылысларға хәм Лиофоб коллоид бөллекшелердиң дүзилісіне хәм турақлығына тийисли проблемалар унамлы түрде шешиле баслады.

(лаборатория жұмыслары ўақтында теренірек мағлуматлар бериледи).

Қадағалау сораулары.

1. Гельмгольц-Перрен теориялары нелерден ибарат?
2. Гуй-Чэпмен теориясын түсиндирип берин? Кемшилиги нелерден ибарат.
3. О.Штерн теориясы неден ибарат? Бул теорияның жетискенликлери туўралы айтып берин?
4. Қос электр қабат дүзилісіне хәзирги дәўирде раўажландырылыуы туўралы айтып берин?

Әдебиятлар.

1. Нурымбетов Б. Лекция тексти.
2. Ахмедов К.С., Рахимов Х.Р. коллоид химия Т. 1992ж.
3. Воюцкий С.С. курс коллоидной химий М.1985 г.
4. Фролов Ю.Г. курс коллоидной химий 1989 г.

Лекция 14. Электр-кинетик потенциал, электрофорез хәм электроосмос.

Жоба:

1. Электр-кинетик потенциал.
2. Электрофорез хәм электроосмос.
3. Шөгiу хәм ағып шығыу потенциаллары.
4. Коллоид бөлекшелердің дүзилісі хәққинда Миццяр теория.
5. Коллоид бөлекшелердің электр өткізгішлігі.

Электр-кинетик потенциал.

Коллоид бөлекшелердің сырты үлкен болғаны ушын ионлар оларға аңсат жабысады, яғный адсорбцияланады. Адсорбцияланған усы ионлар коллоид еритпелердің турақлылығына тәсир етеди.

Коллоид еритпе ишіндегі барлық бөлекшелер оң ямаса теріс зарядқа ийе болып, бул бөлекшелер бир-биринен қашады, бул болса коллоид еритпенің турақласуына алып келеди. Зарядланған коллоид бөлекше сырты еритпеден қарама-қарсы ионларды тартып алыуға умтылады, нәтийжеде бөлекше менен сұйықлық арасында, тап конденсатордағы сыяқлы, қарама-қарсы зарядлы ионлар қабаты, яғный қос электр қабат пайда болады.

Алдын айтылғанында қос электр қабат бир-бирине параллель еки сырттан ибарат түсинілген (32-сүүрет). Гельмгольц пикири бойынша, усы еки қабат арасындағы аралық 0,1-0,2нм ге жақын болуы керек еди. Гуй-Чэпмен теориясына қарағанда бөлекшеге еки түрлі күш тәсир етеди: булардан биреуи электростатик күш болып, коллоид бөлекшелер ионларды эне усы күш пенен тартады, екіншісі болса сұйықлық бөлекшелеринің Броун (ыссылық) қозғалысы күши болып, бул күш қарама-қарсы зарядлы ионларды тарқатып жиберіуе умтылады. Бир-бирине қарама-қарсы эне усы электростатик хәм диффузион күшлер тәсири астында коллоид бөлекше дөгерегинде қарама-қарсы зарядлы ионлардың диффузион атмосферасы пайда болады. бөлекше сыртына узақласқан сайын қарама-қарсы зарядлы ионлар концентрациясы азая баслайды.

32-сүүреттегі СО сызығы диффузион қабат шегерасын, NC-қатты фаза сыртынан сұйықтың ишкерисине шекем болған аралықты көрсетеди. 2-3 молекула радиуслыры қалыңлығындағы сұйық фаза қатты фаза менен бирге хәрекетсиз қалады. Қарсы ионлардың қалған бөлими диффуз қабатты пайда етеди. Олардың концентарциясы қатты фаза сыртынан узақласқан сайын кемейе баслайды.

Сұйықлық қатты бөлекшеге салыстырмалы (ямаса бөлекше сұйықлыққа салыстырмалы) хәрекетленгенінде қос электр қабаттың адсорбцион хәм диффузион қабатлары шегерасында пайда болатуғын потенциал электро-кинетик потенциал делинеди. Ол дзета (ζ) хәриби менен белгиленеди хәм дзета-потенциал деп аталады.

Электр-кинетик потенциалдан тысқары және термодинамик потенциалда бар: термодинамик потенциал қатты бөлекше сырты менен сұйықлық ишіндегі улыўма потенциаллар айырмасын көрсетеди.

32-сүүретке қарап электрокинетик хәм термодинамик потенциаллар бир-биринен нелер арқалы ажыралатуғынын түсинип алыу қыйын емес. Мысалы, қатты бөлекше сырты MN ге белгили сандағы анионлар адсорбцияланған болсын, усы сыртта анионлар болғанлығы ушын оған сұйықлық ишіндегі катионлардың сырттағы анионларға тең саны тартыла баслайды. Усы катионлардың бир бөлими адсорбцион қабатқа өтеди, қалған бөлими диффузион қабатты пайда етеди. Термодинамик потенциал үлкенлігі сыртқа адсорбцияланған барлық анионлар менен сұйықтың адсорбцион хәм диффузион қабатларындағы соншама катионлар арасындағы улыўма потенциаллар айырмасын көрсетеди.

Электрокинетик потенциалдың үлкенлігі сыртқа адсорбцияланған анионлар санынан адсорбцион қабат қурамына кирген катионлар санын алып таслағанда қалатуғын катионлар саны менен сырттың анионлары арасындағы потенциаллар айырмасын көрсетеди. 32-сүүреттегі пунктир сызық ткипнің шеп тәрепинде (адсорбцион қабатта)

анионлар саны катионлар санына қарағанда артық болады; бул сызықтың оң тәрәпинде диффузион қабатта да катионлар бар; усы еки қабаттағы катионлар жыйындысы бөлекшеге жабысқан анионлар санына тең. Демек, электрокинетик потенциал термодинамик потенциалдың тек белгили бөлимин пайда етеди. 32-сүўретте абсциссалар көшерине аралық қашықлық, яғный бөлекше сыртынан суйықлық ишкерисине шекем болған қашықлық, ардинаталар көшерине болса понециаллар айырмасының үлкенликлери қойылған. Сүўреттен көринип тур, қашықлық артқан сайын потенциал мәниси кемейип барады. Сырттың өзінде потенциал ең үлкен мәниске ийе; оның мәниси MN ге тең; усы мәнис ζ ҳариби менен көрсетилген; ζ ниң мәниси термодинамик потенциалға тең.

Адсорбцион қабат пенен диффузион қабат шегерасындағы потенциал үлкенлиги nR ге тең; бул ξ ҳариби менен көрсетиледи; ξ ниң мәниси электрокинетик потенциалды көрсетеди. Суйықлықтың C точкаында потенциал нөлге тең, себеби бул жерде қос электр қабаттың тәсири тоқтайды.

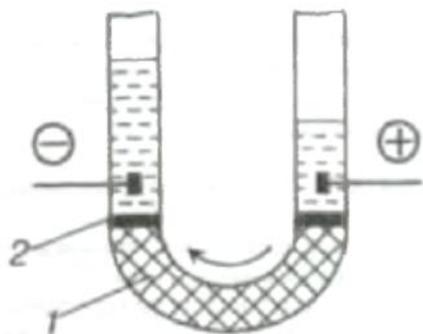
Еритпедегі барлық ионлар концентрациясы электрокинетик потенциал үлкенлигине тәсир етеди; еритпедегі ионлар концентрациясы кемейсе, олар қатты бөлекше сыртынан узақласуы себепли, қос электр қабаттың қалыңлығы артады. Қос электр қабат үлкенлегенде қарсы ионлардың бир бөлими адсорбцион қабаттан диффузион қабатақа өтеди, нәтийжеде дзета-потенциал нөлге тең болып қалады, бирақ термодинамик потенциал өзгермейди. Дзета-потенциал мәнисин есаплау хәм коллоид бөлекше зарядының белгисин анықлау үшін электрофорез хәм электроосмос кубылысларын изертлеу нәтийжесинде алынған мағлыұматлардан пайдаланылады.

Электрофорез хәм электроосмос.

Коллоид бөлекшелер белгили зарядқа ийе болғанлығы үшін коллоид еритпеге сырттан (тысқарыдан) электр тоги берилген бөлекшелер бирер электрод тәрәпке қарап хәрәкет қылады; терис бөлекше оң зарядқа, оң бөлекше терис электрод тәрәпке барады. Коллоид бөлекшелердің сыртқы электр майдан тәсиринде хәрәкетлениу кубылысы электрофорез ямаса катодфорез делинеди.

Бул кубылысты 1807-жылы Москва университетиниң профессоры Рейсс биринши болып ашқан. Рейсс бир бөлек ылайға еки найды (А хәм В найларды) орнатып, бул найларға тазалап жууылған қум салды хәм еки найға да бирдей бийикликте суу қуйды (33-сүўрет).

Кейин бул сууға сол ўақытта электрдің бирден-бир көзи болған Вольт бағанасы электродларды батырды. Ток жиберилгеннен бираз ўақыт өткен соң оң электрод батырылған найдағы суу ылайланды; ылай бөлекшелери әсте ақырын көтерилип, сууда суспензия пайда ете баслады. Бирақ соның менен бир ўақытта усы найдағы суу азая баслады, терис электрод батырылған найда суу көтериле баслады. Рейсс усы тәжирийбеси менен ылай бөлекшелери терис зарядлы екенлигин дәлиледи.



33 – сүўрет. Электрофорез кубылысы үшін қурылма

Усы жол менен жол менен электрофорез усылында коллоид бөлөкшелердин заряддарын анықлау мүмкін болды.

Рейсс тәжірийбесінде биз еки кубылысты көреміз: булардан биреуі ылай бөлөкшелериниң оң электрод тәрепке хәрекеті болса, екіншиси суйықлықтың терис электрод тәрепке хәрекетлеріуі болады. Суйықлықтың электр майданында геуек дене (диафрагма) арқалы электрод тәрепке хәрекетлеріуі электроосмос делинеди.

Электроосмос бағытына қарап, суйықлық заряды белгисин анықлау мүмкін.

Рус алымлары И. Жуков хәм Б. Никольский электроосмос кубылысынан пайдаланып сууды тазалау усылын тапқан.

Электрофорездин сызықлы тезлиги:

$$U = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E \cdot \xi}{\eta} \quad (\text{VI. 2})$$

бул жерде ε -диэлектрик константасы, ямаса $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{м}^2}{\text{кл}^2 \cdot \text{ж} \cdot \text{оуль}^{-1}}$ ямаса $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{ф}}{\text{м}}$ болып, диэлектрик константаның вакуумдағы мәнисин СИ системасында көрсетеди; СГС системасында ε_0 ның мәнисі бирге тең. η жабысқақлық теңлеме (VI. 2) Гельмгольц-Смолуховский теңлемесі деп аталады.

Электрофорез методынан пайдаланып, коллоид системалардың дзета-потенциалын анықлау мүмкін. Дзета-потенциалды есаплап табыу үшін төмендеги формуладан пайдаланса болады:

$$\xi = \frac{K\pi \cdot \eta u L}{\varepsilon \cdot E} \quad (\text{VI. 3})$$

бул жерде ξ -дзета-потенциал, η -суйықлықтың жабысқақлығы, U -коллоид бөлөкшениң электрофорездеги сызықлы тезлиги, E -берилген потенциаллар айырмасы, L -еки электрод аралығы, яғный капилляр узынлығы, $K=4$ (цилиндр формасындағы бөлөкшелер ушын) $K=6$ (киширек сферик бөлөкшелер ушын), ε -суйықтың диэлектрик константасы.

Электрофорезди изертлеу нәтийжесінде коллоид бөлөкше қандай зарядқа ийе екенлигин хәм дзета-потенциал мәнисин анықлау мүмкін. Цилиндр дағы бөлөкшелердин дзета-потенциалын анықлау ушын:

$$\xi = \frac{4\pi\eta u}{\varepsilon H} \quad \text{нен ямаса сферик формасындағы бөлөкшелер ушын}$$

$\xi = \frac{4\pi\eta u}{\varepsilon H}$ нен пайдаланамыз. Бул жерде $H = E/L$ (E -потенциаллар айырмасы L - электродлар аралық қашықлық η -жабысқақлық $\pi a - c$ есабында; $1 \pi a * 8 = 10$ пауз). Дзета-потенциал мәнисі еритпедегі электролит ионлары концентрациясына хәм олардың зарядына байланысly. Электролит концентрациясы қаншелли үлкен болса, дзета потенциал мәнеиси соншелли киши болады. диффузион қабаттағы барлық қарсы ионлар ансорбцион қабатқа өтип кетсе, дзета-потенциал мәнисі нолге тең болып қалады. Лаборатория жұмысларында дзета потенциалды анықлау ушын салыстырма электр өткізгішлікті өлшеуден пайдалану қалайлы болғанлығы себепли Гельмгольц-Смолуховский формуласы төмендеги формасына келтириледи:

$$\xi = \frac{\eta \cdot \omega \cdot K}{l \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (\text{VI. 4})$$

бул жерде K -салыстырма электр өткізгішлігі, ω -көлемлік тезлик

$$\omega = \pi c^2 u$$

Шөгийү хэм ағып шығыү потенциаллары.

Көпшилик коллоид еритпелерди изертлеү нәтийжесинде коллоид бөлекшелердин заряды золдиң тәбиятына байланыслығы анықланды. Металл оксидлери хэм гидрооксидлериниң золлери оң зарядлы гүмис, алтын, платина, күкирт, металл сульфид хэм силикат кислота золллери терис зарядлы болады.

Коллоид бөлекшелер зарядының белгиси золдиң қандай усылда алыныўына да байланыслы. Мысалы, AgNO_3 ке KBr тәсир еттирип, AgBr золин алыўда, KBr нан артығырақ муғдарда қосылса, пайда болған золь терис зарядлы, AgNO_3 тен артығырақ муғдарда қосылса золь оң зарядлы болады. Коллоид бөлекшелер зарядының белгиси қандай болыўына қарамстан, коллоид еритпе электронейтрал болады; коллоид бөлекшелердин заряды еритпе ишиндеги қарсы ионлардың заряды менен теңлесип турады.

Дисперс системаларда ушырасатуғын электрокинетик кубылыслар қатарына электрофорез хэм электроосмостан басқа және төмендеги еки кубылысты киргизиў мүмкин: 1. Салмақ (аўырлық) күши тәсиринде қатты фаза коллоид еритпеден шөккенде қатты фаза менен суйықлық шегерасында электр потенциал пайда болады (Дорн эффекти). Ол шөгийү потенциалы деп аталады. Бул кубылыс электрофорезге қарама-қарсы кубылыс деп қаралады; электрофорезде электр потенциал тәсиринен қатты дене бөлекшелери хәрекетленген болса, шөгийү потенциал пайда болыўында фазалардың бир-бирине салыстырмалы хәрекетти нәтийжесинде электр потенциал пайда болады;

2. Егер суйықлық басым тәсири астында капилляр найдан ағып шықса, суйықлықтың шыққан орнында электр потенциал-“ағып шығыү потенциалы” пайда болады (Квинке эффекти). Бул кубылыс электроосмосқа қарама-қарсы кубылыс болады: электроосмос (сыртқы) тысқы электр майдан себепли келип шығады; “ағып шығыү потенциалы” болса басым астындағы суйықлық хәрекетти себепли пайда болатуғын электропотенциал есапланады.

Коллоидларда ағып шығыү потенциалы менен қос электр қабаттың дүзилиси арасында белгили байланыс бар: қос электр қабаттың диффузион бөлиминде ионлар концентрациясы қанша үлкен (басқаша айтқанда дзета-потенциал қанша үлкен) болса, ағып шығыү потенциалының мәниси тысқарыдан берилетуғын басым үлкенлигине пропорционал болады:

$$E_{\text{агыпшыг}} = \frac{P_{\varepsilon} \cdot \varepsilon_0 \xi}{\eta \cdot \kappa} \quad (\text{VI. 5})$$

Бул жерде $E_{\text{агыпшыг}}$ -ағып шығыү потенциалы (вольт), P -суйықлықты хәрекетке келтириўши басым, (H/m^2), R -капиллярды толтырыўшы суйықлықтың салыстырма электр-өткизгишлиги ($\text{om}^{-1}\text{M}^{-1}$), $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ф/м}$.

Электрокинетк кубылыслар геология, тапырақтаныў, агротехника хэм техниканың басқа тараўларында кең қолланылады. Мысалы, олар суспензияларды суўдан тазалаўда, ағаш хэм торфты кептириўде, таза каолин алыўда, машиналар деталларын бояўда үлкен әхмийетке ийе.

Электрокинетик кубылыслар коллоид химияның өзінде де үлкен роль ойнайды. Коллоид системаның дзета потенциалы үлкенлиги сол системаның агрегатив турақлылығы ушын харатеристика бола алады.

Коллоид бөлекшелердин дүзилиси хәкқыда мицелляр теориясы.

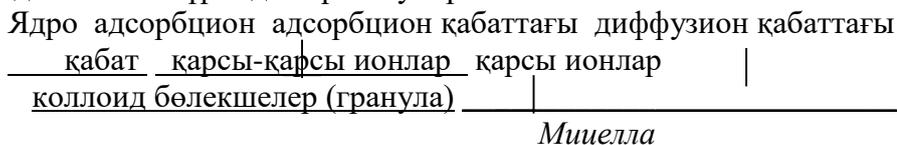
Рус алымлар А.В.Думанский, Н.П.Песков, С.М.Липатов А.Н.Фрумкин хэмде шет ел илимпазлары Фаянс, Кроит хэм басқалар қос электр қабат теориялар тийкарында коллоид бөлекшелердин дүзилиси хәкқында мицелляр теория дөретиўге миясар болды. Дәслеп бул теорияны коллоид химияда үйренилетуғын барлық объектлер (сол есаптан, лиофиль золлер) ушын қолланыў мүмкин, деп есапланады. Бирақ кейин ала өткерилген изертлеўлер мицелляр теорияның тек лиофоб коллоидларға жарамлы екенлигин анық

көрсетті. Лиофиль золлер яғный жоқары молекуляр хәм полимер затлардың еритпелери толығы менен басқа дүзиліске ийе екенлиги анықланды.

Мицелляр теорияға муўапық, хәр қандай лиофоб (гидрофоб) коллоид еритпе еки бөлимнен ибарат: олардың биреуи-мицеллалар болып, екіншиси интермецилляр суйықлық болады.

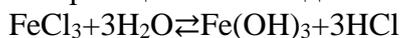
Мицелалар-өз алдына коллоид бөлекшелер болып, олар золдың дисперс фазасын дүзеди. Интер мицелляр суйықлық болса сол золдың дисперсион орталығы болады; оның қурамында еритиўшиден басқа және ериген затлар (электролит хәм электролит емеслер мицелла қурамында ушыраспайтуғын бирикпелер) болады.

Мицелла-эпиўайы молекулаларға қарағанда бир қанша қурамалы дүзиліске ийе. Онда еки бөлим-нейтрал зат-ядро ямаса қос қабаттан ибарат сыртқы ионоген бөлим бар. Мицелланың ядросы жүдә көп атом ямаса молекулалардан қуралған нейтрал зат болып, оны ионлар қоршап турады. Лиофоб коллоид еритпе қурамында болған электролит ионлары золди турақлы етип турады; соның ушын да олар ионлы стабилизаторлар деп аталады. Ядро хәм оған адсорбцияланған ионлар биргеликте гранула ямаса коллоид бөлекше делинеди. Гранула белгили зарядқа ийе болғаны ушын оның дөгерегинде қарама-қарсы зарядлы ионлар жыйналады, бирақ бул ионлар бөлекшеге эзирек тартылып турады хәм дисперсион орталықтың бир бөлимін дүзеди. Солай етип мицелла-грануладан хәм оның дөгерегиндеги қарама-қарсы зарядлы ионлардан ибарат система болып есапланады. Мицелла электр майдан тәсир етпеген жағдайда электронейтрал болады. Оны интермицелляр суйықлық қоршап турады. Буларды төмендегише схема түринде жазыў мүмкин: гранула, яғный коллоид бөлекше=ядро+қос адсорбцион қабат, Мицелла=гранула+қарама-қарсы зарядлы ионлардың диффуз қабаты, золь=мицелла+интермицелляр суйықлық; гранула (коллоид бөлекше) хәм мицелланы төмендеги схема түринде көрсетиў мүмкин:

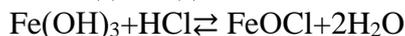


Мысалы сыпатында темир (III)-гидроксид золін қарап көреміз. Бул золди пайда етиў ушын темир (III)-хлорид еритпеси ыссы халында гидролизленеди. Реакцияны алып барыўда еки жағдайда итибар беріў керек. 1. Майда кристаллар пайда болыў ушын реакция суйылтылған еритпелерде өткериледи.

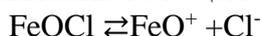
2. Қос электр қабат пайда болыў ушын реакцияға кирисиўши затлардан бири көбирек муғдарда алынады. Гидролиз реакциясы төмендегише көрсетиледи:



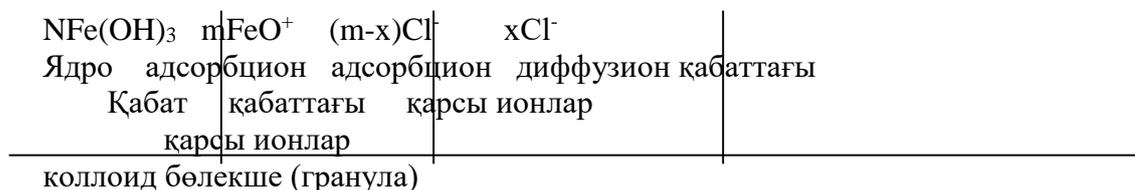
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ тиң (сырттағы) молекулалары HCl менен реакцияға кирисип ионлы стабилизатор FeOCl молекулаларын пайда етеди.



FeOCl молекулалары диссоциацияланып FeO^+ хәм Cl^- ионларына тарқалады.



Қурамы жағынан коллоид ядро қурамына жақын болған ионлар бөлекшелер сыртында адсорбцияланады деген эмпирик қағыйдадан пайдаланып, темир (III)-гидроксид золинің дүзилісин төмендегише жазыў мүмкин:



мицелла

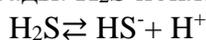
Темир (III)-гидрооксид золиндеги ядро $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ден, гранула $\text{Fe}(\text{OH})_3$ хэм оның бетине адсорбцияланған FeO^+ хэм Cl^- ионларынан ибарат болып бул бөлекше оң зарядқа ийе екенлиги схемадан көринип тур.

Гранулада оң зарядлар Cl^- ионлары менен нейтралланған емес, соның ушын Cl^- ионлары грануланы қоршап алады хэм толығы менен нейтралл мицелла пайда болады.

Енди терис зарядлы золь As_2S_3 золин көрип шығамыз. Бул золди пайда етиў ушын арсенит кислотаға H_2S тәсир еттириў керек, пайда болатуғын реакция төмендеги теңleme менен аңлатылады:



Еритпеді артықмаш муғдарда болған H_2S бул системада ионлы стабилизатор ролин атқарады. H_2S ионларға диссоциацияланады:



Бул ионлардан HS^- ионлары (эмперик қағыйдаға муўапық) мицелланың ядросы (As_2S_3) на адсорбцияланады, соның ушын бул систмемаға

$m[\text{As}_2\text{S}_3]$ -ядро, $m[\text{As}_2\text{S}_3]_n\text{HS}^-$ -агрегет,

$\{m[\text{As}_2\text{S}_3] \text{HS}^-, (n-x)\text{H}^+\}^-$ -гранула

$\{m[\text{As}_2\text{S}_3] \text{HS}^-, (n-x)\text{H}^+\}^- + x\text{H}^+$ -мицелла болады.

34-сүүретте As_2S_3 мицелласы схематик

түрде көрсетилген.

34-сүүретте As_2S_3 мицелласы схематик түрде көрсетилген.

Мицеллалардың ядролары кристалл затлардан дүзилген болады. Бул кристалллардың пайда болыў механизмин 1953-жылы В.А. Каргин хэм З.Я. Берестнева анықлаған: олар коллоид бөлекшелердің пайда болыўын электрон микроскопта изертлеп, жаңа теория дөретти. Бул теорияға муўапық, коллоид бөлекше пайда болыў механизми еки басқышта болады; дәслеп шар тәризли аморф коллоид бөлекшелер пайда болады, кейин коллоид системаның гөнериўи даўамында бул бөлекшелер ишинде майда кристаллшалар пайда болады. Нәтийжеде аморф бөлекше ишинде белгили күшлениў пайда болып бөлекше кристалланады хэм бул кристалллар мицелланың ядросын дүзеди.

Кристалланыў процессы түрли коллоид системаларда хәр түрли тезлик пенен өтеди. В.А. Каргин хэм З.Я. Берестнева алған жуўмақларға қарағанда, кристалланыў процессы алтын золинде (хана температурасында) золь таярланғаннан 5 минуттан кейин, ванадий (V)-оксид золинде 1 сааттан кейин, алюминий гидроксид золинде шама менен 1 суткадан кейин, силикат кислота золинде шама менен 2 жылдан кейин тамам болады.

Коллоид еритпелердің электр өткізгішлігі.

Коллоид еритпелердің электр өткізгішлігі еки курам бөлектен турады: бириншиси коллоид еритпелердің қозғалысынан келип шыққан (пайда болған) электр өткізгішлік, екиншиси коллоид еритпеді қатнасыўшы электролитлер себепли пайда болатуғын электр өткізгішлік. Сол себепли коллоид еритпенің электр өткізгішлігі коллоид бөлекшелердің хэм золдеги ионлардың заряды, саны хэм хәрәкетшеңлигине байланысly болады. Коллоид еритпеді басқаша түрли ионлар жүдә кем (аз) болса электр өткізгішлік натийжелеринен пайдаланып, бөлекшелердің салыстырма зарядын ямаса хәрәкетшеңлигин анықлаў мүмкин.

Коллоид еритпелердің электр өткізгішлігин жоқары шастоталы электр майданында изертлеў арқалы олардың диэлектрик қәсийетлери хаққында пикир айтыў мүмкин. Көпшилик лиофоб коллоид еритпелерде бөлекшелердің электрозарядлары ассиметрик түрде орналасады. Сол себепли коллоид бөлекшелер дерлик үлкен диполь моментине ийе болады хэм электромайданында жақсы арентацияланды. Мине усындай коллоид еритпелерди диэлектрик константасы оғада үлкен болады. Мәселен, таза суў ушын $\epsilon = 81$ ямаса курамында 1% V_2O_5 –золи болған еритпе ушын $\epsilon = 400$. Аминокислота,

белок, нуклейн кислоталарының диэлектрик константалары да үлкен, ал көпшилик лиофоб коллоид еритпелер ушын ϵ ниң қәсийетлери киши болады.

Қадағалау сораулары

1. Термодинамик потенциал менен электрокинетик потенциалдың бир-биринен қандай айырмасы бар?
2. Электрокинетик потенциал қандай методлар менен анықланады? Оның үлкенлигин қалай есаплап табыу мүмкин?
3. Электрофорез хәм электроосмос ҳаққында түсиник бериң?
4. Шөгий хәм ағып шығыу потенциаллары деген не?

Лекция 15. Лиофоб золлердиң турақлылығы хәм коагуляциясы.

Жоба:

1. Коллоид системалардың турақлылығы.
2. Коллоид дисперс системалардың агрегатив турақлылық факторлары.
3. Коллоидлардың коагуляциясы.
4. Зольге электролит қосыу жолы менен пайда болатуғын коагуляция.

Коллоид системалардың турақлылығы.

Дисперс фаза менен дисперсион орталық арасында күшсиз өз-ара тәсир бар болған лиофоб коллоид системалар турақсыз болып, ўақыт өтиуи менен олардың дисперслик дәрежеси өзгереді, олар ириленеді. Ирилениу процесиниң тезлиги түрли коллоид системаларда түрлише болады.

Лиофоб золлерде дисперслик дәреженің кемейиуи еки жол менен пайда болыуи мүмкин: биринши қайта кристалланыу нәтийжесинде майда бөлекшелердиң ири бөлекшелерге биригиу ямаса сиңиу процесси, екишиси дисперс фаза бөлекшелериниң бир-бирине жабысып ирилениуи.

Коллоид бөлекшелердиң молекуляр күшлер тәсиринде өз-ара биригип ириленип барыу процесси коагуляция делинеді. Ирилениу процесси айырым коллоидларда жүде тез, ал айырымларында болса узақ ўақытта пайда болады. Коагуляцияға ушыраған системаға дисперс фаза бөлекшелери суйықлық хәм қатты денениң салыстырма массаларына қарап ыдыс түбине шөгийи (седиментация) ямаса имүлсиядан ибарат суйық қабат ҳалында бөлинип қалауи (коацервация) мүмкин. Дисперс фаза бөлекшелери салмақ күши тәсиринде сезилерлик дәрежеде шөкпейтуғын системалар седиментацион турақлы системалар делинеді. Профессор Н.П. Песков пикиринше дисперс системаларда еки түрли агрегатив хәм кинетик (ямаса седиментацион) турақлылық болады. Дисперс системалардың агрегатив турақлылығы сол системаның өзине тән дисперслик дәрежесин сақлау, яғнай коагуляцияға ушырамаслық қәсийети болып есапланады. Агрегатив турақлылықтың еки себеби бар: бириншиден, коллоид бөлекшелер бир түрли зарядқа ийе болады, екиншиден коллоид бөлекшени ертиушиниң молекулалары қоршап алып, бөлекше этирапында сольват қабықлар пайда етеді. Системаның агрегатив турақлылығы золь курамына, оның бөлекшелери дүзилисине хәм коллоид ертипе қандай халатта екенлигине байланысly .

Дисперс системаның седиментацион турақлылығы дисперс фаза бөлекшелериниң салмақ (аўырлық) күши (ямаса орайдан қашыушы күш) тәсиринде дисперсион орталықтан ажыралмаслық қәбилиетин көрсетеді. Седиментацион турақлылық диффузияға хәм Броун қозғалысына байланысly. Бөлекшелердиң дисперсион орталықтан бөлинип шығыу тезлиги хәм олардың Броун қозғаласы интенцивлигине хәм салыстырма массасына байланысly.

Суспензия хәм эмульсияларда бөлекшелердиң өлшемлери онша үлкен болмағанлығынан олар өз-өзинше хәрекет ете алмайды, яғнай оларда диффузия дерлик пайда болмайды. Соның ушын суспензия хәм эмульсиялар седиментацион тәрептен

турақлы емес. Демек дағал (ири түйіршікли) дисперс системалар седиментацион турақлы болмаған микрогетероген система болып есапланады.

Коллоид еритпелердің дисперслик дәрежесі жоқары болғанлықтан олардың мицеллалары өзі-өзінше хәрекет ете алады, яғный коллоид еритпелерде диффузия пайда болады. Соның үшін коллоид еритпелер седиментацион тәрәптен турақлы болып келеди. Бирақ коллоид еритпеледегі бөлекшелер хәр түрли тәсирлер астында бир-бир менен биригип ириленип алады хәм коллоид системаның дисперслик дәрежесі кемейеди. Нәтийжеде, система өзиниң турақлылығын жағалтады. Соның үшін коллоид системалар агрегатив турақлы емес микрогетероген системалар есапланады.

Шын (молекуляр) еритпелерде ериген зат бөлекшелери менен еритиўши ортасында шегера сырты пайда болмайды. Соның үшін бул системалар бир жыныслы (гомоген) болады. Олар сыпат жағынан коллоид еритпелерден де дағал дисперс системалардан да ажыралып турады. Шын еритпелерде бөлекшелер бир-бирине қосылып ириленбейди, бул еритпелерде өз-өзінше де хәрекет етеди.

Демек, шын еритпелер агрегатив хәм седиментацион турақлы гомоген системалар есапланады.

Коллоид дисперс системалардың агрегатив турақлылық факторлары.

Лиофоб коллоидлардың агрегатив турақлылығы хәққиндағы болжаўларды (тасаввурларды) бес топарға бөлиў мүмкин:

1. Ионлар жәрдемінде стабилленген лиофоб коллоидлардың агрегатив турақлылығы электролит ионның зарядына байланыслы. Соған қарап Шульце-Гарди қағыйдасы Б.В. Дерягин хәм Л.П. Ландаудың «Z^a-нызамы» түринде көрсетиледи (бул жерде Z^a-ион заряды).

Бул нызамы төмендегише баянланады: коллоид бөлекшелердің электр потенциалы орташа өлшемге ийе болған жағдайда электролит ионының коагуляциялаў шегарасы Z^a ға байланыслы өзгереді.

2. Лиофоб коллоидлардың агрегатив турақлылығына байланыслы структура-механик факторлар хәққинда пикирлер (П.А.Ребиндер) төмендегиден ибарат: коллоид бөлекше сыртында ивиксимон (жибик усаған) структура қабат пайда болып, бул қабат жукаланыўға қатты қарсылық көрсетеди: соның нәтийжесинде коллоид бөлекшелердің Ван-дер-Ваальс күшлери тәсир ететуғын аралыққа шекем өз-ара жақынласыўы қыйынласады. Демек структур-механик жағынан қарағанда коллоидлардың коагуляциясы бөлекше сыртының лиофиллигине-де байланыслы.

3. Коллоид системаның агрегатив турақлы болыўына «кеңейтириўши Р» суйықлық ковучоклығының (жабысқақлығы) үлкен-кишилиги, бөлекше сыртына жақын турған шегара суйықлық қабатының полимлекуляр қәсийетлери үлкен тәсир көрсетеди. Агрегатив турақлылық факторларынан бири бөлекшениң сольватланыўы болып есапланады.

4. Агрегатив турақлылық факторлары системаның термодинамик қәсийетлери (хоссаларынан) келип шығады. Бунда тийкарғы ролди системаның энтропия факторы (өтейди) ойнайды. Дисперс системаның белгили бир тараўында энтропия факторы коагуляция процессесине қарсылық көрсетиў мүмкин.

5. Стерик (фазалық) факторлар хәққинда төмендегише талқылаў жүритиў мүмкин. Турақлы коллоид системалар пайда болыў үшін дисперс фаза сыртында стабилизатордың адсорбцион қабаты болыў керек. Бир бөлекшениң адсорбцион қабаты екінши бөлекшениң адсорбцион қабатын қаплаўы нәтийжесинде системаның еркин энергиясы артады; бул жағдайда еки бөлекшеде бир-бирине қарсылық көрсетеди-олар бирикпейди. Егер стабилизатор сыпатында полимер қолланылған болса, өз-ара ийтерисиўди энтропия факторы белгили әхмийетке ийе болады.

Коллоидлардың коагуляциясы.

Зат коллоид халатқа өткенинде оның сырты жүдә артып кетиуі хаққында жоқарыда айтып өтилди. Соның ушын коллоид еритпелерде дисперс фаза дисперсион орталық арасында шегара сыртының потенциал энергиясы жоқары болады. Еркін энергия минимумға умтылады, деген принципке муўапық, коллоид еритпе фазалар ортасындағы сырт энергияны кемейтiуіге умтылады. Сол себепли коллоид бөлекшелер ириленип улыўма сыртты кемейттиредди. Коллоид еритпе бөлекшелериниң бир-бири менен қосылып, ирилениў кубылысы коагуляция делинеди. Ириленген бөлекшелер (аўырлық) салмақ күши тәсири астында еритпениң жоқары қабатларынан төменги қабатларына түсе баслайды, ең соңында бөлекшелер еритпеден ажыралады. Өз-өзинше болатуғын коагуляция узағырақ ўақыт даўам етеди. Коагуляцияны түрли кураллар жәрдеминде тезлетиў мүмкин. Коагуляция үш түрли жол менен: золге электролит қосыў, золге басқа коллоид қосыў хәм золди қыздырыў жолы менен тезлестириледи.

Золге электролит қосыў жолы менен пайда болатуғын коагуляция.

Коллоид химия тараўында дәслепки ислеген илимпазлар Сельми, Грем хәм Фарадей металлардың гидрозоллерине электролит қосылғанында коагуляция пайда болғанын бақлағанлар. Фарадей бул кубылысты алтын гидрозоллинде бақлады. Электролит қосылғанда пайда болатуғын коагуляцияны хәр тәрәплеме үйрениў төмендеги жуўмақларға алып келди:

1. Егер коллоид еритпеге хәр қандай электролиттен жеткиликли муғдарда қосылса, коагуляция пайда болады. Коагуляция пайда болған яғный тиккелей көриў мүмкин болса, онда ол ашық коагуляция, ал көриў мүмкин болмаса жасырын коагуляция делинеди.

2. Ашық коагуляция болыў ушын электролит концентрациясы, коагуляция концентрациясы (коагуляция шегерасы) өлшеминен артық болыўы керек.

3. Коагуляцияға электролиттиң тек бир ионы (коллоид бөлекше зарядына қарама-қарсы зарядлы ионы) себеп болады. Оң зарядлы коллоидлар анионлар тәсиринен, терис зарядлы коллоидлар болса катионлар тәсиринен коагуляцияланады.

Сол коллоидтың коагуляция шегерасы биринши гезекте коагуляцияланып атырған ион валентлигине байланыслы болады. Коагуляцияланып атырған ион валентлиги жоқары болса оның коагуляциялаў уқыбыда күшли болады. Тәжирийбениң көрсетиуинше егер бир валентли катионның коагуляциялаў уқыбын 1 десек, еки валентли катиондики шама менен 70, үш валентли катиондики болса шама менен 550 болады. Электролиттиң коагуляция концентрациясы (коагуляция шегерасы) 1л золге қосылған электролиттиң милли моль муғдарлары менен көрсетиледи. Төмендеги кестеде As_2S_3 хәм $Fe(OH)_3$ гидрозоллерин коагуляциялаўшы электролитлердиң концентрациялары көрсетилген.

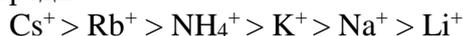
As_2S_3 золин (концентрациясы 1,86г/л) хәм $Fe(OH)_3$ золиниң (концентрациясы 0,823г/л) коагуляциялаўшы электролитлер концентрациясы

As_2S_3			$Fe(OH)_3$		
Электролит	Коагуляциялаўшы ион	Электролиттиң концентрациясы	Электр лит	Коагуляциялаўшы ион	Электролиттиң концентрациясы
NaCl	Na^+	51,0моль/л	KCl	Cl^-	9,0 моль/л
KCl	K^+	49,5	KNO_3	NO_3^-	12,0
$CaCl_2$	Ca^{2+}	0,65	K_2SO_4	SO_4^{2-}	0,205
$BaCl_2$	Ba^{2+}	0,69	$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-}$	0,95
$AlCl_3$	Al^{3+}	0,093	7		
$Ce(NO_3)_3$	Ce^{3+}	0,080			

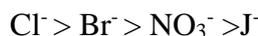
Шульце хэм Гарди электролит ионының валентлиги менен оның коагуляциялау күши арасындағы байланысты анықлаған еди. Шульце-Гарди қағыйдасы делинетин бул ғәрезлилик төмендегише тәриплениди.

Коагуляциялаушы ионның валентлиги қанша үлкен болса оның коагуляциялаушы күши де сонша көп хэм коагуляция концентрациясы сонша (аз) кем болады.

Бул қағыйда шамаламай харақтерге ийе: мәселен айырым бир валентли органик тийкарлар ионларының (морфин ионы хэм басқа ионлардың) коагуляциялау тәсири еки валентли ионлардикинен жоқары болады, бир қыйлы ионлар (мәселен NO_3^-) менен бириккен Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ катионлардың терис коллоидларды коагуляциялау тәсири төмендеги тәртіпте өзгередиди:



Cl^- , Br^- , NO_3^- J^- ионларының оң зарядларды коагуляциялау тәсири (катион бир түрли болғанында):



Қатарға мууапық келеди. Буған усаған қатарлар коллоид химияда Лиотроп қатарлар делинеди.

Дәслепки ўақытлары коллоид еритпеге электролит қосылғанда коллоид бөлекшелердің заряды нөлге тең болып қалады, деп қабал етилер еди. Бирақта Повис хэм Эллис изертлеулериниң көрсетиулерине қарағанда бул жуўмақ тәжирийбеде тастықланбады.

Повис коагуляция пайда болыуы ушын грануланың заряды хэм дзетта потенциалы толығы менен нөлге тең болыуы шәрт емеслигин As_2S_3 золиниң мысалында көрсетти; дзетта потенциал белгили бирликке (өлшемге) ийе болғанда да коагуляция пайда бола бередиди. Золь сезилерли тезлик пенен коагуляциялана баслаған ўақыттағы дзетта-потенциал критик, дзетта-потенциал делинеди. Көпшилик золлер ушын критик дзетта-потенциалдың өлшеми 25-30 милливольтқа тең. Көбинше дзета-потенциалдың өлшеми коагуляция ўақтында 70мв тан 30-25 мв ға шекем пәсейеди. Бирақ дзета-потенциалдың пәсейиуи коагуляцияның тийкарғы себеби емес: айырым жағдайларда дзета-потенциал коагуляция ўақтында аз өзгередиди.

Қадағалау сораулары

1. Коагуляция процессин қалай түсинесиз?
2. Лиофоб коллоид еритпелердің агрегатив хэм кинетик (седиментацион) турақлылығын түсиндириң?
3. Лиофоб золлердің агрегатив турақлылығы хаққындағы болжаулар хэм олардың топарлары туўралы түсиник бериң?
4. Щулсе-Гарди қағыйдасы Дерягин хэм Ландаў нызамы неден ибарат?
5. Коллоидлардың коагуляциясы қандай болады?
6. Золге электролит тәсир еткенде пайда болатуғын коагуляцияны түсиндирип бериң?
7. Золдин “коагуляция шегарасы” дегенде нени түсинесиз?
8. Литроп қатарларды түсиндирип бериң?
9. Повис тәжирийбелери туўралы айтып бериң?
10. Критик дзета-потенциалды түсиндирип бериң?

Әдебиятлар.

1. Нурымбетов Б. Лекция тексти.
2. Ахмедов К.С., Рахимов Х.Р. коллоид химия Т. 1992ж.
3. Воюцкий С.С. курс коллоидной химий М.1985 г.
4. Фролов Ю.Г. курс коллоидной химий 1989 г.

Лекция 16. Коллоидлардың тұрақтылығы және коагуляциясы туралы физикалық теориялар.

Жоба:

1. Коллоидлардың тұрақтылығы және коагуляциясы туралы физикалық теория.
2. Ван-дер-Ваальс күштері немесе молекулалар аралық күштері.
3. Коагуляция тездігі.
4. Электролиттер араласпалары әсерінде болатын коагуляция.
5. Коллоидлардың қайта зарядлануы.
6. Коллоидлардың коллоидлар және қыздыру әсерінде коагуляциялануы.

Коллоид системалардың агрегатив тұрақтылығы және коагуляциясы туралы қазіргі теория 1945-жылы совет ғалымдары Б.В. Дерягин және Л.Д. Ландау тарапынан ұсынылған. Бұл теорияға мұқият бөліктер арасында өз-ара тартысу және өз-ара ийгерісу күштері әсер етеді. Бөліктер аралық өзгергенінде системадағы потенциал энергиясының өзгерісін анықтау үшін абсциссалар көшіріне аралық (масафа), ординаталар көшіріне системаның потенциал энергиясын қойып, потенциал энергия диаграммасы дүзіледі. суретте және сондай диаграмма келтірілген. Бұндай диаграмма дүзіуде өз-ара ийгерісу энергиялары оң, өз-ара тартысу энергиялары болса теріс белгі менен алынады.

Қайсы аралықтан бастап екі коллоид бөлікше тартыла бастайды? Деген сұраққа: «Ван-дер-Ваальс күштері қосаған тартылу күштері Броун қозғалысы күшінен артық болған аралықтан бастап бөлікшелер тартылады» деп жауап беруі мүмкін.

Өз-ара электростатик ийгерісу күштеріне келгенде, Б.В. Дерягин көрсетіуінше ийгерісу A_1 және A_2 коллоид бөлікшелердің ион атмосфералары бір-бірін қоршап алған аралықтан басталады (42-сурет).

Коллоид бөлікше (мицелла) лер арасындағы өз-ара әсер күштері әдеттегі кулон күштерінен парқ қылады: Б.В.Дерягин бұл бөлікшелер арасында кеңейтіуіші P (жарыушы басым- расклинивающие давление) делінетуғын бөлік (айрықша) күштер әсер етіуін көрсетіуге миясар болды.

Золдің тұрақтылығына әсер етіуіші екінші күш-бөлікшелер арасында өз-ара тартылуы күштері болып есапланады. Бұл күштер тәбиғаты бойынша тап екі нейтрал бөлікше арасында әсер етіуіші күштерге ұсайды. Молекулалар аралық күштердің келип шығуы себептерінен бири диполлар арасындағы өз-ара әсер (Дебай эффекті), екіншіси бири молекуланың екінші молекула әсерінде полюслануы (Кизом эффекті) және үшіншіси-арнаулы дисперсион күштердің (Ф.Лондон күштерінің) пайда болуынан.

Ван-дер-Ваальс күштері немесе молекулалар ара күштері.

Нейтрал атомлар ара немесе молекулалар ара (олардың радиусларынан үлкенірек аралықта) әсер ететуғын жүде эззи (зайф) өз-ара тартысу күштері Ван-дер-Ваальс күштері немесе бөлікшелер ара күштер деп аталады. Бири зат молекулалары немесе атомлары арасында өз-ара тартысу күштерінің пайда болуы когезия, түрлі-түрлі затлардың молекулалары арасындағы тартысу күштерінің пайда болуы адгезия деп аталады.

Молекулалар ара күштер үш түрлі: ориентацион, индукцион және дисперсион күштер түрінде болады; молекулалар ара әсердің ұлыма энергиясы ұсы үш эффект энергиясы қосындыларына тең:

$$u = u_{ор} + u_{инд} + u_{дис}$$

Ориентацион эффект тек полюсли молекулалар арасында жүзеге шығады. Полюсли молекулалар бири-бирине жақынласқанда олардың бири түрлі белгілі полюслары бири-биринен қашады, қарама-қарсы полюслары бири-бирне тартылады. Нәтижеде полярлы молекулалар фазада белгілі тәртіпте жайласады (ориентацияланады). Ориентацион эффект энергиясы сол заттың полюсланушылығына молекулалар ара аралыққа тууы

пропорционал болады; температура көтерілгенінде тәртіпсіз хәрәкет күшейип, полюсли бөлөкшелердің (тәртіпсіз) бийтәртип ориентацион бағдары өзереде хәм ориентацион эффект кемейеди.

Индукцион күшлер полюсли хәм полюссыз молекулалар арасында пайда болады. Полюссыз молекула жанына полюсли молекула келгенинде полюссыз молекула полюсланады. Оның полюсли молекулаға жақын бөлиминде қарама-қарсы, узак бөлиминде болса бир түрли белги зарядлар пайда болады. Нәтийжеде полюссыз молекула индукцион диполға айланады. Еки дана полюсли молекула арасында да индукцион эффект пайда болыуы мүмкин себеби олар бир-бирине жақынласқанда өз-ара индукция себепли (туфайли) олардың полюсланыушылығы артады.

Индукцион эффект энергиясы ориентацион эффект энергиясынан дерлик 10-20 мәрте кем.

Дисперцион күшлер. Полюссыз, аз полюсли хәм полюсли затлардың молекулалары арасында дисперцион күшлерде пайда болады. Сондай ақ мәселен, азот, водород, метан усаған полюрсыз молекулалар хәттеки инерт газлардың атомлары да өз-ара тартысады. Бул күшлердің тәбиятын 1930-жылы англичан алымы Ф. Лондон анықлады.

Оның пикиринше, молекуланы атомлардағы электрон бултар тығызлығының флуктуациясы себепли бир лахзада өзиниң катталик хәм жуналисни өзгертип туратуғын микродипол деп түсиник қылуы мүмкин. Бир молекулада пайда болған микродипол күшти молекула микродиполи менен өз-ара тартысуы мүмкин. Соның ушын бөлөкшелер өз-ара жақынласқанда бир-бири менен тартысады.

Коагуляция тезлиги.

Коагуляция процесси, химиялық реакциялар сыяқлы, белгили ўақыт ишинде пайда болады; соның ушын ол кинетик характерге ийе.

Коагуляция тезлиги коллоид система бөлөкшелериниң броун қозғалысына, олардың өз-ара тәсирине (басқаша айтқанда бөлөкшелердің өз-ара тартысуы сферасы радиусы катталигине хәм диффузия коэффициенти D ға) хәм системадағы бөлөкшелердің дәслепки концентрациясы n_0 ге байланысly.

Коагуляция пайда болыуының (теория) назарий жақтан ең әпиўайы процессин төмендегише түсиндириу мүмкин: егер еки бөлөкше бир-бири менен бир мәрте дүгискенинде-ақ өз-ара биригип ирирек бөлөкше пайда етсе, бундай коагуляция тез коагуляция делинеди хәм оның тезлиги коллоид бөлөкшелердің броун қозғалысы интенсивлигине байланысly болады, лекин қосылатуғын коагуляциялаушы электролит концентрациясына байланысly емес. Егер коагуляция тезлиги коагуляциялаушы электролит концентрациясына байланысly болса бундай коагуляция ақырын коагуляция делинеди. Тез коагуляция теориясы 1916-жылы М.Смолуховский тәрәпинен дәрәтилген.

Смолуховский теориясына муўапық, коллоид бөлөкшелер арасында өз-ара ийтерисиу күшлери барлығынан бул бөлөкшелер бир-бири менен бириге алмайды. Лекин бир-бирине жүдә жақынласқан ўақытта бул бөлөкшелер өз-ара тартысады. Электолит қосылмаған золди коллоид бөлөкшелер бир биринен әдеўир узак турғанлығы себепли коллоид еритпе турақлы болады.

Коллоид еритпеге электролит қосылғанынан кейин бөлөкшелер бир-бирине жақынласып, өз-ара тартыса баслайды; буның нәтийжесинде коллоид (суст) ақырын коагуляцияланады. Электролиттен және қосылса, коагуляция тезлесип кетеди де бөлөкшелер бир-бири менен бириге баслайды.

Ақырын коагуляция. М.Смолуховский пикиринше бөлөкшелер арасында пайда болатуғын дүгисиулер жетерли дәрәжеде нәтийжели емеслигинен (яғный энергетик ғавни тең салмағында) ақырын коагуляция пайда болыуы керек. Соның ушын Смолуховский «тез коагуляция ушын дәрәтилген теория ақырын коагуляцияғада қолланыу мүмкин, бирақ бул жағдайда эффектив дүгисиулер үлесин есапқа алмайтуғын коэффициент σ ны киритиу керек» деген пикирди ортаға таслады.

Акырын коагуляция кинетикасы хаққындағы жетиліскен теория 1934-жылы рус алымы Н.А. Фукс тәрәпинен киритилди.

Электродитлер араласпалары тәсиринде болатуғын коагуляция.

Коллоид еритпелерге электродитлер араласпасы қосылғанда үш жағдай болыў мүмкин:

1. Бир электродиттиң коагуляциялаў кәбилети екинши электродитикине қосылады. Бул қубылыс электродит тәсириниң аддитивлиги делинеди. Мәселен бир золди коагуляциялаў ушын биринши электродиттен C_{O1} милли моль/л, екинши электродиттен $\frac{C_{O1}}{2}$ милли моль/л керек болса, усы еки электродит араласпасынан $\left(\frac{C_{O1}}{2} + \frac{C_{O2}}{2}\right) \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ керек болады.

2. Бир электродитке екинши электродит қосылғанда биринши электродиттиң коагуляциян тәсири күшейеди. Бул қубылыс сенсублизация делинеди.

Бунда золге биринши электродиттен $\frac{C_{O1}}{2}$ милли моль/л қосылған болса,

коагуляцияны пайда етиў ушын екинши электродиттен $\frac{C_{O2}}{2}$ милли моль/л емес, мәселен $\frac{C_{O1}}{2} \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ қосыў керек болады.

3. Бир электродиттиң коагуляциялаў тәсири басқа электродит қосылғанында кемейеди. Бул қубылыс антогонизм деп аталады. Электродитлер араласпасы тәсиринде коагуляция пайда болыўы 45-сүүретте көрсетілген (сүүреттеги C_{O1} араласпадағы биринши электродиттиң, C_{O2} екинши электродиттиң конценрациясы)

— антогонизм

-- аддитивлик

---- сенсублизация

-сүүрет. Электродитлер араласпасы тәсири астында болатуғын коагуляция.

Л.К. Лепин хәм А.В. Бромберг AgJ гидрозолиниң электродитлер араласпасы тәсиринде коагуляцияланыўын тексерип

$KCl + KNO_3$
 $K_2SO_4 + KNO_3$
 $K_4[Fe(CN)_6] + KNO_3$ араласпалар тәсиринен аддитивлик

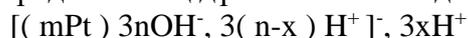
$KNO_3 + MgSO_4$
 $K_2CrO_4 + MgSO_4$
 $KNO_3 + Ce_2(SO_4)_3$
 $K_2SO_4 + Th(NO_3)_4$ араласпалар тәсиринен антогонизм пайда болыўын тапты.

Ю.М. Глазман HgS гидрозолиниң электродитлер араласпасы тәсиринен коагуляцияланыўын тексерип, $LiCl + CaCl_2$ араласпа тәсиринен Сенсублизация (ямаса синергизм), $LiCl + CoCl_2$ араласпа тәсирин антогонизм, $NH_4Cl + SrCl_2$ араласпа тәсиринен аддитивли болыўын бақлады. Золлар коагуляцияланғанында көбинесе, сенсублизация хәм антогонизм қубылыслары пайда болады. Аддитивлик қубылыс кем ушырайды.

Коллоидлардың қайта зарядланыўы.

Коллоид еритпелердің электролиттер тәсірінен коагуляцияланыуын үйреніу нәтижесінде коллоидлардың қайта зарядланыуы деп аталған кубылыс анықланды. Биз бул кубылысты платина золинің темир (III)-хлорид тәсірінен коагуляцияланыуы мысалында көріп шығамыз.

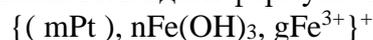
Платина гидрозли терис зарядлы: оның дүзилісін төмендегіше көрсетіуіге болады:



Әне усы золге темир (III)-хлорид еритпесинен қосып барамыз. Егер қосылған электролиттің концентрациясы 0,0833ммоль/л ден кем болса, золде коагуляция болмайды, ол терис зарядығынша қалады. Егер электролиттің концентрациясы 0,0833ммоль/л ден артық (мәселен, 0,2222ммоль/л) болса, платина золи толығы менен коагуляцияланады.

Егер қосылған электролиттің концентрациясы жәнede үлкен мәселен, 0,3333 ммоль/л ямаса 6,667ммоль/л болса, золде коагуляция хеш қандай пайда болмайды. Бунда золь оң зарядлы болып қалады, себеби коагуляция шегерасынан артық муғдарда қосылған оң зарядлы Fe^{3+} ионлары коллоид бөлекше сыртына адсорбцияланып алады. Темир ионлары үш валентли болғанлығы ушын адсорбция жүдә тез пайда болады. Нәтижедe платина золинің бөлекшелери оң зарядқа ийе болып қалады.

Енди золь бөлекшениң дүзилісін төмендегі формула менен көрсетіуі мүмкин:



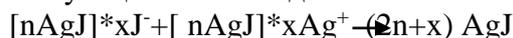
бул жерде m, n хәм g белгили санлар. Егер қосылған $FeCl_3$ тиң концентрациясы 16,3300 ммоль/л ге жетсе, золь жәнне коагуляцияланады хәм электр майданының хеш қандай полюсине қарап (таман) қозғалмайды; енди коагуляция терис зарядлы Cl^- ионлар тәсірінен пайда болады.

Золге қосылатуғын электролит концентрациясы арттырып барылғанында коагуляция пайда болыуы менен болмаслығының алмасып келиуі когуляция зоналары, басқаша айтқанда натууры қатарлар деп аталады.

Коллоидлардың коллоидлар тәсірінен коагуляцияланыуы.

Коллоид еритпениң қарама-қарсы зарядлы басқа коллоид пенен де коагуляцияланыуы жоқарыда айтылған. Коллоидлардың коллоидлар менен коагуляцияланыуы (өз-ара коагуляция) олардың зарядына хәм концентрациясына байланыслы болады.

Мысалы, AgJ тиң оң хәм терис золлери ортасында (олар эквивалент муғдарда алынғанда) болатуғын өз-ара коагуляцияны төмендегі схема менен көрсетіуі мүмкин:



егер оң зарядлы золден артық муғдарда қосылған болса, золь оң зарядлы болып қалады хәм коагуляцияланбайды:



Биллитер As_2S_3 золи менен $Fe(OH)_3$ золинің өз-ара коагуляциясын изертлеп, олардың зарядын электрофорез жәрдемінде анықлады.

Коллоидлардың қыздырыу тәсірінде коагуляцияланыуы.

Коллоид еритпелер қыздырылса, гейде тез коагуляцияланады, гейде қыздырыу аз тәсир етеди. Улыуа, коллоидлар қайнатылғанында коагуляция тезлеседи. Буның себеби сонда, еритпе қайнатылғанда золдің заряды кемейеди, ертипедe бөлекше хәм ионлар ортасындағы теппе-теңлик бузылады; еритпе қыздырылғанда коллоид бөлекшелер ионларды жаман адсорбциялайды, нәтижедe олардың заряды кемейеди хәм бундай бөлекшелер бир-бири менен ушырасып, зол коагуляцияланады.

1. Коллоидлардың тұрақтылығы және коагуляциясы тәйіс қандай теорияларды білесіз?
2. «Кеңейтіріуші» түсінігіне анықлама беріңіз?
3. Коагуляция тезлігі хақында Смолуховский назарысын айтып беріңіз?
4. Ақырын коагуляция туралы Фукс теориясын айтып беріңіз?
5. «Сенсибилизация», «антагонизм» және «аддитивлік» түсініктерін баянлап беріңіз? Олардың қайсысы көп және қайсысы аз ұшырасады?

Әдебиеттер.

1. Нурымбетов Б. Лекция мәтні.
2. Ахмедов К.С., Рахимов Х.Р. коллоид химия Т. 1992ж.
3. Воуцкий С.С. курс коллоидной химии М.1985 г.

Лекция 17. Дисперс системалардың структура-механик қасиеттері хәм еритпедіе структуралар пайда болыуы.

Жоба

1. Дисперс системаларда структуралардың бөлинуі
2. Коагуляцион структуралар пайда болыуының тийкарғы шәрті
3. Күшлениудің релаксация уақты (дәуірі) ҳаққында түсиник.
4. Дисперс системалардың (қовушоклиги) жабысқақлығы

Дисперс системалардың структур-механик қасиеттері сол системаны пайда етиуши затлардың химиялық тәбиятына, агрегат ҳалатына, бөлекшелер концентрациясына, олардың (формасына) формуласына, дисперс орталық бөлекшеси менен дисперс фаза бөлекшеси арасындағы молекуляр хәм электрокинетик тәсир күшлерине байланыссы. Егер дисперс фаза бөлекшелери бир-бири менен босаң (хәлсиз) байланған болса, дисперс орталықтың механик қасиеттері дисперс фаза қатнасыуынан аз өзгереді. Соған қарап барлық дисперс системалар: 1) структураланған хәм 2) структураланбаған системалар деп еки дүркімге бөлинеді. Структураланбаған системалар топарына әдеттеги суйылтырылған золлер; суспензия хәм эмульсиялар киреди. Бул системалар механик беккем емес. Бирақта олардың жабысқақлығы (ковушок) таза дисперс орталық затының жабысқақлығынанан бир қанша жоқары, оны Эйнштейн теңлемеси тийкарында есаплап табыу мүмкин:

$$\eta = \eta_0(1 + k \cdot \varphi)$$

бул жерде: φ - дисперс фазаның көлемлик концентрациясы, $\varphi = \frac{v}{v_0}$ бунда v - дисперс фаза бөлекшелеринин көлеми, v_0 - дисперс орталық көлеми, η_0 - орталық жабысқақлығы, k - бөлекше формуласына байланыссы болған коэффициент. Сферик бөлекшелер ушын k ның өлшеми 2,5 ке тең. Дисперс система жабысқақлығының дисперс фаза концентрациясына пропорционал екенлиги теңлемеден көринип тур.

Структураланған системалар (мәселен концентрленген суспензия конц. золь, конц. эмульсия, узыншаң макромолекулалар еритпелери) эластиклик хәм пластиклик қасиетлер көрсетеді. Бул системаларда дисперс фаза бөлекшелери молекулалар ара күшлер есабынан, сольват қабатлар арқалы фазалардың өз-ара жақынласыуы арқалы бир-бири менен байланысып барлық система көлемине тарқалатуғын бирден-бир улыўма структура пайда етеді. Полимерлердің еритпелери Эйнштейн нызамына бағынбайды.

П.А.Ребиндер тәлийматы бойынша тутыныу (усласыу-срастания) күшлери тәбиятына қарап, барлық структуралар еки дүркімге бөлинеді 1) коагуляцион структуралар хәм 2) концентрацион кристаллизация структуралар. Коагуляцион структуралар коагуляция процесси уақтында бөлекшелердин суйық қабатлар арқалы Ван-дер-Валльс күшлер есабынан бир-бири менен тартысыуы нәтийжесинде пайда болады.

Коагуляцион структуралар пайда болыуының тийкарғы шәрті.

-сырттың бир жыныссы емеслиги, бөлекшелердин лиофиллескен сыртларында салыстырмалы лиофоб тармақлардың болыуында. Әне сондай тармақларда структураның дәслепки звенолары, яғнай точкалы контактлар (точечный контакт) пайда бола баслайды. Точкалы контактлар бөлекшенин шетлеринде пайда болады, себеби бөлекше шетлеринде қатты фазаның күш майданы эзилеген болады. Точкалы контактлардың пайда болыуына әсиресе анизометрик формасындағы узыншаң ямаса шынжыр сыяқлы бөлекшелер (V_2O_5 золи, узыншаң полимерлер еритпелери) жақсы шараят дүзеді. Точкалы контактлар өз-ара биригип, структуралар пайда етеді. Бундай процесс хәтте 0,1% дисперс фазасы болған системаларда да әмелге асады.

Системаға сыртты модификация етиўши затлар (сырт-актив затлар ямаса электролитлер) қосыў жолы менен системаның қасийетлерин өзгертип, структуралар пайда болыўын күшейтиў ямаса пәсейтириў мүмкин. Мысалы, суўда пайда етилген дисперс системаға электролит қосылғанда бөлекше сыртының айырым бөлимлери дегидратланып, структураланыў күшейеди. Электролиттен және артықша муғдарда қосылғанда бөлекшелер сырты толығы менен дегидратланады, нәтийжеде золь коагуляцияға ушырайды хәм структуралар пайда болмай қалады. Электролит муғларының бирден көбейиўи гейде структуралар пайда болыўына жәрдем бередиди.

Егер дәслепки системадағы бөлекшелер аморф дүзилiske ийе болса, бундай дисперс системаларда (метастабил еритпе ямаса қуымаларда) конденсация себепли таза фаза бөлинип шығыўы есабынан пайда болатуғын структуралар конденсацион структуралар деп аталады. Кристалл бөлекшелерден ибарат дисперс системаларда пайда болатуғын структуралар кристаллизацион структуралар делинеди. Егер структураланыў сол системадағы бөлекшелердин бир-бири менен тиккелей қосылыўы есабынан пайда болса, системаның дәслепки хәм кейинги механик қасийетлеирнде дерлик өзгерис сезилмейди. Турмыста ислетилетуғын көпшилик қатты материаллар конденсацион-кристаллизацион структураға ийе. Булар қатарына металлар, қуымалар, керамика (гулал) буйымлары, бетон хәм басқалар киреди. Санааттың шийки зат хәм аралық өнимлери көбинше суйық хәм қойыў затлардан ибарат болып, олар коагуляцион структураға ийе. Шийки зат хәм аралық затлардан тийкарғы буйым таярлаў процессинде коагуляцион структуралар конденсацион-кристаллизацион структураларға айланып кетеди.

Затларды реологик қасийетлери тийкарында да классларға бөлиў мүмкин. Сонлықтан барлық хәқыйқат денелер суйық тәризли (яғный ағымы ушын берилиўи керек болған күшлениўдин шегера өлшеми нольге тең) хәм қатты тәризли (яғный ағымы ушын берилиўи керек болған күшлениўдин өлшеми нольден жоқары) затларға бөлинеди.

Суйық тәризли затлар ньютонша суйықлық хәм ньютонша емес суйықлықлар деп еки дүркимге бөлинеди.

Ньютонша суйықлықлар Ньютон нызамына бағынады: олардың жабысқақлығы жылжытыўшы күшлениўге байланыслы емес хәм турақлы. Ньютонша емес суйықлықлар Ньютон нызамына бағынбайды; олардың жабысқақлығы жылжытыўшы күшлениў өзгериўи менен өзгередиди, буларда өз гезегинде стационар хәм стационар емес суйықлықларға бөлинеди; стационар суйықлықлардың реологик, қасийетлери ўақыт өтиўи менен өзгермейди; стационар емес суйықлықлардың реологик қасийетлери ўақыт өтиўи менен өзгерип кетеди.

Күшлениўдин релаксация ўақты (дәўири) хәққында түсиник.

Материаллық системалардың молекулалары ямаса басқа структура бирликлери хәрекетшеңлик пенен хәрекетленеди. Олар бир-бирине салыстырмалы жылжый алады. Сол себепли дене деформация себепли пайда болған қцшлениў денеден жүк алып тасланғаннан кейин азайып кетеди. Күшлениўдин белгили ўақыт ишинде тарқалып жоқ болып кетиў қубылысы релаксация деп аталады. Релаксация бөлекшелердин ыссылық (броун) қозғалысы себепли пайда болады. Соның ушын бул қубылыс барлық затларда ушырайды.

Көпшилик затларға релаксация қубылысынан басқа және эластиклениўдин кешигиўи деген де қубылыс байқалады. Релаксация процессинде зат эластик деформацияланған халаттан пластик халатқа өтеди; эластиклениўдин кешигиўи қубылысында болса эластик деформацияланыў бир ўақытта пайда болмастан оның бир бөлими кешигип қалады. Бул бөлимнің эластик деформацияланыўы берилген күшлениўге карап белигили ўақыт даўамында әмелге асады.

Дисперс системалардың (қовушоклиги) жабысқақлығы.

Көпшилик лиофоб коллоидлардың жабасқақлығы дисперсион орталық жабысқақлығынан аз парқ қылады. Ag, Au, Pt, As₂S₃, AgI хәм басқа коллоидлардың золлери буған мысал бола алады. Бирақта ЖМБ еритпелериниң жабысқақлығы таза еритиўшиникине қарағанда бир неше есе үлкен болады.

Дисперс системалардың жабысқақлығы дисперсион орталық жабысқақлығына қарағанда артық болыўының себеби сонда, бундай системаларда дисперс фаза бөлекшелери суйықлықтың ағымына кесент береді. Соның ушын да дисперс фаза концентрациясының артыўы менен дисперс системаның жабысқақлығы артады.

Төмендеги таблицанда айырым еритпелердиң жабысқақлығы: келтирилген, салыстырпыў мақсетинде ас дузы еритпеси менен қамыс қанты еритпесиниң жабысқақлығы да келтирилген.

Таблица.

Айырым еритпелердиң салыстырма жабысқақлығы.

Еритпе	Температура	Концентрация %	$\frac{\eta}{\eta_{H_2O}}$
Ас дузы	20	20	1,5
Қамыс қанты	20	20	1,9
Мәйек альбумини	20	28	10,6
Гумми арабик	18	20	23,2
Павдоглобулин	20	20	38,7

Эйнштейн 1906-жылы гидодинамик талқылаўлар тийкарында хәм ериген зат молекулалары шар тәризли дүзилген деп қабыл етип еритпелердиң жабысқақлығы (η) менен таза еритиўшиниң жабысқақлығын (η_0) ортасында төмендеги байланыс (ғәрезлилик) барлығын тапты:

$$\eta = \eta_0(1 + k \cdot \varphi)$$

Структура жабысқақлығы. Әдеттеги «нормал» суйықлықлардың жабысқақлығы басымға байланыссы емес, яғный басым артқанда да суйықлықтың жабысқақлығы өзгермей қала береді. Ag, Au, Pt хәм басқа типик лиофоб коллоид золлери киши басымларда Пуазель нызамына бағынады хәм ламинар хәрекетте болады.

$$\eta = \frac{\pi \cdot P \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot v \cdot l}$$

(бул жерде l -капилляр узынлығы, r -оның радиусы, t -ўақыт, $\pi = 3,14$, v - капиллярдан, t -ўақыт ишинде ағып шыққан суйықлық көлеми, P -басым). Басым арттырылғанда Ламинар хәрекет турбулент хәрекетке айланады. Деген менен көпшилик жоқары молекуляр затлардың еритпелери (айырым лиофоб коллоидлардың еритпелери де) хәтте пәс басымда да Пуазель нызамына бойсынбайды. Пуазель нызамына муўапық басымның ўақытқа көбеймеси $P \cdot t$ турақлы мәнис болыўы керек. ЖМБ еритпелеринде басым көтерилиўи менен суйықлықтың ағыў ўақты сонша кемейеди, буның нәтийжесинде $P \cdot t$ мәниси өгерип кетеди.

Дисперс системалардың басым өзгерийи менен өзгеретуғын жабысқақлығы олардың структура жабысқақлығы деп аталады.

Структура жабысқақлығының келип шығыў себеби сонда, еритпеді пайда болатуғын ишки структуралар суйықлықтың ағысын қыйынластырады. Дисперс фаза бөлекшелери суйықлық қабатларының жолын (бөгет) тосып бул хәрекетти эзилдендиреди; егер суйықлықтың ағысына созықлаў (узынлаў) формасындағы бөлекшелер көлденең жайласып қалса суйықлық хәрекетине әсиресе үлкен кесент береді. (1-сүүрет)

Басым жоқарлаған ұақытта бөлекшелер суйықлықтың ағысы жолына параллель жағдайды ийелейди (2-сүүрет); сол себепли басым артқанда дәслеп зольдің жабысқақлығы Пуазель нызамында көрсетилгенинен көбирек кемейеди.

3-сүүретте түрли концентрациядағы золлер жабысқақлығының басымға қарап өзгеріуі диаграммасы көрсетилген.

Бул диаграммада C_1 сызығы суйылтылған золь жабысқақлығының басымға қарап өзгеріуін көрсетеди.

Диаграммадан көринип тұрғанындай зольдің жабысқақлығы дәслеп тез кемейеди, басым және артырылса зольдің жабысқағы аз өзгереді, сызық абсцессалар көшерине параллель болып қалады. Бул тарауда зольдің жабысқақлығы Пуазель нызамына бағынады, себеби суйытылған зольда пайда болған структуралар бузылып золь азғана басым тәсиринен турақлы халатқа өтеді. Бирақта зольдің концентрациясы артқан сайын зольде болатуғын структуралардан беккемлеп барады;

3-сүүрет. Түрли концентрациядағы золь жабысқақлығының басымға қарап өзгеріуі диаграммасы.

Сол себепли бундай структураларды бузыу үшін концентрация көтерилген сайын көбирек басым керек болады.

Коллоидлардың структура жабысқақлығы зольдің қашан таярланғанлығына-да байланысly. Зольдің жабысқақлығын өлшеу арқалы зольде болатуғын структуралардың өзгеріси хакқында пикир жүритиу мүмкин. Механик тәсир астында-да (мәселен силкитилгенде ямаса шайқатылғанда) зольдің ишки структуралары бузылып кетиуі мүмкин.

ЖМБ еритпелерине Эйнштейн формуласы тууры келмейди себеби полимер макромолекулаларының формасы шар тәризли емес, бәлки жип тәризли болыуы мүмкин. Олар хәттеки суйылтылған еритпелерде-де бир-бири менен биригип структура агрегатларын пайда етеді. Полимер еритпелериниң тәжирийбеде табылған жабысқақлығы олардың Эйнштейн формуласы бойынша есаппа шығарылған жабысқақлығынан үлкен болады. Буннан тысқары, полимер еритпесиниң концентрациясы артыуы менен жабысқақлығы тез артып кетеди. Буның себебиде структура агрегатларының пайда болыуында. Полимерлердің молекуляр массасы артқанында макромолекуланың узынлығы артып ол көбирек ийилгиш болып қалады; макромолекула көбирек бүгилип (исилип) дүзеуленетуғынлығы себепли суйықлықтан ағысына азырақ (кемирек) қарсылық көрсетеди.

Қадағалау сораулары

1. Дисперс системалардың структура-механик қәсийетлери тууралы не билесиз?
2. Структураланған, структураланбаған системалар деген не?
3. Структуралар пайда болыуында П.А.Ребиндер тәлийматын қалай түсинесиз?
4. Коагуляция хәм кристаллизация структураларды түсиндирип берин?
5. Релаксация деген не?
6. Дисперс системалардың жабысқақлығын түсиндирип берин?
7. Структура жабысқақлығы деген не?

Әдебиятлар.

1. Нурымбетов Б. Лекция тексти.
2. Ахмедов К.С.,Рахимов Х.Р. коллоид химия Т. 1992ж.
3. Воюцкий С.С. курс коллоидной химий М.1985 г.
4. Фролов Ю.Г. курс коллоидной химий 1989 г.

Лекция 18. Материалдың структура-механикалық қасиетлерін басқару.

Жоба:

1. Структураның бекемлігін анықлау факторлар.
2. Структура пайда болуының механизмі.
3. Айырым қатты денелерде структура пайда болуы.
4. Композицион материаллар.

Структураның бекемлігін анықлау факторлар.

Коагуляция және конденсация-кристаллизация структураға ийе болған дисперс системаларға, көпшілік әр қылы табиғий және жасалма материаллар кіреді, олар халық-хожалағында үлкен әхмийетке ийе. Булар металлар, куймалар, керамика, бетонлар, пластмассалар және т.б. Анық структураға ийе системалардың пайда болуының ұлымына нызамлығын билиу технологиялық процессти басқаруының методларын табуға және қасиетлері алдын-ала берілген затларды алуға жәрдем береді.

Қадимгі жағдайда алынған көпшілік әхмийетлі материаллар, дисперс системалар болып есапланады. Олардың структурасы тәртіпсіз бір-бірі менен тутасқан жүде майда бөлекшелерден турады. Айтылған материаллардың технологиясы шийкі заттың алдын-ала суйық халға өтуін көзде тутады, себебі оның өнимінің структура-механикалық және басқа қасиетлерін және қылы методлар менен басқаруға мүмкіншілік береді. Қатты денелердің механикалық қасиеті оның структуралық қасиетіне тикелей ғәрезлі (байланыссы), себебі ол айырым кристалл және денешенің атомлық молекулалық дүзилісі менен (анықланады) сондай-ақ өлшемі, орналасуы, олардың арасындағы байланыстың сапасы, дефект, қуысшылық және т.б. факторлардың бары менен анықланады.

Структураның бекемлігі R_C айырым бөлекшелер тәртіпсіз орналасуы структурасының сапасынан тысқары денешелер арасындағы контактлардың саны n менен және бөлек контактлардың бекемлігі R_K яғни оның үзіліуі үшін керек болған кернеу:

$$R_C = R_K n$$

Контактлардың сырты контактлардың санына, сондай-ақ бурын айтылғанындай дисперслікке пропорционал. Солай етип дисперсліктің артуы менен контактлар сырты көбейеді, булар дене структурасының бекемлігінің артуына алып келеді.

Айтылған факторлардың структура пайда болуының тәміинлеудегі әхмийетлі мәнісіне қарамастан дененің механикалық қасиетінің қәлиплемиуінде тийкары роль бөлекшелер аралық хәрекетлесіуге тийісі, бул хәрекетлесіудің сапасы және оның күші, контакттың бекемлігін анықлайды. Дисперс фаза бөлекшелері арасында тартысу болмаса дисперс системалар өзлерін ньютон суйықшылығы сыйяқлы тутады. Бөлекшелер арасындағы Ван-дер-Ваальс тартысу күшлері дисперс система структурасының жылысқақлығын тәміинлейді. Егерде бөлекшелер арасында химиялық байланыс пайда болса, онда кеңісік структурасы қаттыланады және жылжылмайды (қозғалмайды). Жоқарыда айтылғанындай бөлекшелер арасындағы хәрекетлесіу структураларды конденсация-кристаллизация және коагуляция деп классларға бөліудің тийкары етип алынған.

Материалдағы структура пайда болуының реологиялық қасиеті басым көпшілік жағдайда бөлекше менен орталық арасындағы қабаттың барына және сапасына да, соның менен бирге актив қосымтаның қатнасынан (бары-жоқлағынан)-да ғәрезлі (байланыссы). Коагуляция структура пайда болуының “сиреклетіу” бул бөлекшелердің ұласуы күшлерін азайту менен тәміинлеу мүмкін.

Коагуляция структура пайда болуының механикалық қасиеті ең басшысы бөлекшелер аралық қабат пенен анықланады. Усы қабатлар арқалы бөлекшелер арасындағы тартысу күшлері, хәрекет етеді, ол күшлер бөлекшелер арасындағы Ван-дер-Ваальс және водород байланыс пенен турасқан аралыққа байланыссы. Бір контакттың бекемлігі $\approx 10^{-6}$ мкН және төмен болады. Контакттың бекемлігін табиғаты және қылы болған (электр және жумсақ сольват қабат қатламы) ийтерісу күшлері төменлетеді.

Жоқарыда атылғанларға қарағанда, коагуляция структураның беккемлиги, бөлекшелердің өз-ара жабысыуынан пайда болған структура беккемлигинен көп төмен. Контакттар жайласқан орталықтағы қабаттар, майлау материаллары ролин атқарыушы, структураның айырым элементлерінің жылысқақлығын тәмийинлейди. Усындай структураға ийе материаллар жоқары пластикликке хәм азғантай күш тәсиринде (таралыу) жылысыу қәсийетине ийе болады. Солай етип, орталықтың бөлекше менен контакттағы орны арасындағы қатламның қалыңлығын үлкейтиу ямаса киширейтиу арқалы, болмаса бир қатар қосымталар арқалы олардың гидродинамик қәсийетин өзгертип материалдың коагуляция структурасының механикалық қәсийетин кең мәнисте басқарыу мүмкин.

Бөлекше сыртының лиофиллигин сырты-актив хәм жоқары молекулалы затлардың тәсиринде өзгертиу мүмкин. САЗ (сырт актив затлар) хәм ЖМБ (жоқары молекулалы бирикпелер) бөлекшелер аралық қатламның структурасын өзгертиуи мүмкин.

Дисперс фаза концентрациясының артыуы менен қатлам қалыңлығы азаяды, ол структураның беккемлениуине алып келеди, соның менен бир ўақытта оның пластиклигиде кемедейди. Пластикликти сақлау үшін арнаулы сырты-актив затларды колланыу зәрүрлиги артып барады ямаса оның сыртын алдын ала модификациялау керек.

Фазалар аралық қабаттар газ тәризли хәм суйық дисперс фазалы системалардың механикалық қәсийетин тәмийенлеуде шешиуши роль ойнайды (көбиклер, эмульсия, геуек материаллар). Бул системаларда бөлекшелер арасында тиккелей контакт болмайды. Егер бундай контакт болса хәм дисперсион орталық қатты болмаса, онда тезден тамшылардың хәм көбиклердің биригиуи басланады. Усындай системаларда структураның қәлипесиюи хәм туракласыуи САЗ хәм ЖМБ ямаса басқа стабилизаторлардың қатнасыуында пайда болған фаза аралық структураланған перде ямаса қабат пенен тәмийинленеди. Атап айтқанда сырт қабаттар эмульсия хәм көбикке майысқақлық қәсийет береді. Геуек денелердеги структура қатты дисперсион орталық қәсийети менен анықланады.

Суйық дисперсион орталыққа ийе суспензиядан аланатуғын материаллардың қәсийетине дисперсликтің тәсийринде есапқа алыу керек. Суспензияларда дисперсликтің өсиуине байланысly сольват қабық есабынан қатты фазаның эффектив көлеми де көбейеди соның менен бөлекшелер арасындағы аралық та қысқарады. Соның менен бир ўақытта дисперсликтің көбейуине байланысly сольват қабық көлеминің өсиуи қуўыссыз тығыз материал алыуға тәсир етпейди. Материалдың тығызлығы полидисперс системаны пайдаланыу менен артып барады: суспензия унтақтар оларда ири бөлекшелер арасында майдалары да орналасады. Тығыз материалдың алыныуына суспензияның агрегатив тураклылығыда жәрдем береді.

Конденсацион-кресталлизация структуралар дисперс фазалар бөлекшелерінің тиккелей контакты нәтийжесинде пайда болады, қәде байланыс бөлекшелер аралық қабат қалыңлығының киширейуине хәм үзилиуине байланысly олар коагуляция структурадан алынады. Дәслеп бөлекшелер арасында точкалы (ямаса атомлы) деп аталатуғын контакттар пайда болады. Бул контакттардағы байланыс Ван-дер-Ваальс күшлеринен тысқары химиялық күшлер менен де болады. Химиялық байланыстың беккемлигин төмендеги формула менен бақалауға болады.

$$P_K^1 = n l^2 / \epsilon^2$$

бул жерде n – бир контактқа туўры келетуғын байланыслар саны, l – электронның заряды, ϵ – атомлар аралық қашықлық.

Атомлық контакт фазалық контактқа өтеди, бул ўақытта химиялық байланыслар атом ячейкалары майданынан бир неше мәрте артық болған майданда (топланады) иске асады. Фазалық контактқа 100 хәм оннанда көбирек химиялық байланыс туўры келеди.

Конденсацион хәм кристаллизация структураның айырмашылығы бөлекшелер арасындағы байланыстың тәбиятына байланысly екенлиги жоқарыда айтылған. Конденсацион структурада “көпир” ролин химиялық реакцияның кристалл емес өнімлери

атқарады, мысалы поликонденсация өнімлері соған байланысly конденсацион структура кристаллизацион структураға қарағанда көбірек қайысқақлау болады.

Конденсацион-кристаллизацион структураның пайда болуы хәр қыйлы механизм менен иске асуы мүмкін. Структура пайда болуының реалы процесслері бир қанша механизмнің бир уақытта өтиуі менен байланысly. Точкалы, оннан кейин фазалы контактлардың пайда болуы дисперсион орталықтың ажыратылыуы ямаса оның байланысуы, мысалы гидратлардың пайда болуы менен байланысly.

Фазалық контакттың пайда болуы механизми системаның аса тойыныуына ямаса аса сууыныуына да байланысly болуы мүмкін фазалық контакттың пайда болуында “қарлы” деп аталған механизмде қызықлы. Дисперсион фаза бөлекшелері арасында контактты тәмийинлеу үшін дисперсион орталық ролин атқаруышы байланыстыруышы материалларды қолланыу кеңнен тарқалмақта.

Айырым қатты денелерде структураның пайда болуы.

Металлар хәм қуымалар, керамика, бетон, пластмасса усаған конкрет материаллар мысалында структураның пайда болуы механизмін хәм механикалық қәсийетлерін басқаруыды қарап көрейік.

Металлар хәм қуымалар суйылтпалардың аса сууыныуы хәм аса тойыныуы нәтижесінде пайда болған жаңа фазаның қәлиплесуі процессіндеги дисперс системаның кристаллизацион структурасы болып есапланады. Қатты халында барлық металлар хәм қуымалар кристаллық дүзиліске ийе. Суйық суйылтпаның сууытқанан кейін қатты халға өтиуі зародышлардың пайда болуынан басланады: металлардың атомлары зародыштың кристаллық керегесін пайда етип кеңілікте белгили тәртіпте бағдарланады. Қуымалардың компонентлері кристалланбауы мүмкін, ал олардың арасындағы химиялық бирикпелер өзлерінің кристаллық решеткасын пайда етеди. Кристаллизацияның орайы хызметін тек металлардың пайда болған зародышлары емес, ал ең майда шлаклы хәм металл емеслердің қосымталарыда атқаруы мүмкін. Кристаллардың санының хәм көлемінің өсиуі олардың тутасуына хәм поликристалл структура пайда болуына алып келеди. Көпшилік орайларда бир уақыттың өзінде кристаллизация процессінің өтиуіне байланысly, тығылысуы жағдайы болуы тәбийий, температураның бир қәлипте болмауы, кристаллизация уақытында система қурамының өзгеріуі хәм басқа да факторлар кристаллардың хәр қыйлы өсиуіне хәм бир-бирине тәртіпсиз (хаос) түрде орналасуына алып келеди. Нәтижеде хәр қыйлы формаға хәм размерге ийе болған хәм бир-бирине хәр қыйлы бағдарланған (ориентацияланған) кристаллардың компелкси, басқаша айтқанда поликристалл материал алынады. Суйылтпаның сууыныуы тезлиги хәм аса сууыныуы дәрежесі қанша жоқары болса, зародышлар тез пайда болады хәм металлда майда кристаллы структура пайда болады. Майда кристаллы структура бир қанша жоқары механикалық қәсийетке ийе болады.

Аса тойынған еритпелерден фазалардың пайда болуы минерал байлауышы затлардың қатыуындағы пайда болатуғын конденсацион-кристаллизацион структураның тийкары болып есапланады. Унтақ түріндеги шийки зат, суу менен араластырылып камыр тәризли масса алынады, ол азғантай уақыттан кейін қатады. Бетон хәм басқада қурылыс материалларын таярлауда байлауышы зат хәр қыйлы минерал толықтырғышлар (қум, гравий, шебен т.б.) оннан кейін суу менен араластырылады. Қатыу нәтижесінде монолит масса пайда болады, бунда толықтырғыш бөлекшелері қатыушы байлауышы зат пенен беккем байланысады. Минерал байлауышылар сыпатында кальций хәм магний оксидлері (CaO , MgO), ярым суулы кальций сульфаты $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (алебастр), қос дузлар $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ х.т.б. қатқан байлауышы материалдың қатыу механизмін алебастр мысалында көриуге болады. Ярым суулы кальций сульфаты ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) сууда еригенде (ол қатты фазада барлық уақытта көп) пайда болатуғын еритпе, аз ериетуғын еки суулы кальций сульфатына ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) қарағанда аса тойынған болады. Еритпенің аса тойыныуынан онда зародышлардың өз-

өзинше пайда болыуы (басланады) иске асады, -еки суулы кальций сульфаты кристаллары пайда болады. Қатты алебастрдың тұрақты еріуі менен еритпенің аса тойындығы тәміин етиледі. Процесс барлық ярым суулы кальций сульфаты ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) толығы менен еки суулы кальций сульфатына айланғанша дауам етеді.



Зародышлар кәдеге мууапық толықтырғышлардың сыртында (гетероген конденсация) әсиресе усы бөлекшелердің бир-бирине жабысқан жерінде пайда болады.

Кристаллизация структураларда бөлекшелердің бир-бирине тутасыу процесси контактлы зародышлардың көриниуі менен рауажлана бастайды, контактлы зародышлар пайда болып атырған еки суулы кальций сульфаты ямаса толықтырғыш бөлекшелер арасында көпир ролин атқарады (бирин-бирине тутастырады). Бул зародышлардың өсиуі бөлекшелер арасындағы контактлардың майданын кеңейтеді хәм соның менен бирге материал структураның бекемлігін жоқарылатады.

Күйдирип алынатуғын материаллардағы конденсацион-кристаллизация структураның пайда болыуы хәр қыйлы механизмлер менен түсіндириледі. Бундай процесслар керамика хәм унталған металлургия технологиясының тийкары болып есапланады. Буларда дәслепки операциялар қәлиплеу, яғный коагуляция структураларға ийе болған затларды қәлипшей оларға белгили қәсийет (сапа) беріуі.

Композицион материаллар.

Композицион материаллар-бул еки ямаса оннанда көбирек хәр қыйлы қатты фазадан тұрыушы системалар болып есапланады.

Олардан биреуі тутас (дисперсион орталық) болып, матрица (тийкары) деп аталады, ал басқалары матрицада бөлекше, талшық, перде түрінде (дисперс фаза) тарқалған болады. Дисперс фаза толықтырғыш ямаса бекемлеуші болып есапланады.

Егерде матрица сыпатында полимер алынса, онда оны байланыстырыушы деп атау қабыл етилген.

«Қатты қаттыда» системасындағы композицион материаллар булар анық белгиси бар гетероген-дисперс системалар. Оларды толықтырғыш дисперсиясының формасына қарап классларға: талшықты, түйіршікли хәм қатламлы деп бөліуге болады. Қәсийетлери бириктирилген материаллар көп дәуірден бери пайдаланылмақта. Бұрынырақта биринің кемшелігін екіншиси толықтыратуғын еки материал бир уақытта пайдаланылатуғын еді. Мысалы, ағаш бұйымлар металл қаплайшылар жәрдемінде бекемленеді, мрамор колонналар темир таяқшалар менен арматураланады. Композицион материалларға ең жақыны хәм көп қолланылатуғыны темирбетон-бул темир таяқшалар менен арматураланатуғын бетон. Булардан алдын неше жыллар үй-жай құрылысында пайдаланып келген қамыс пенен арматураланған ылай (қақра-пақса) бунда материал ыдырап кетпейді.

Хәзирги уақытлары бир қанша компонентлердің қәсийетлерін бир материалға бириктириу методлары исленген. Соның менен бирге бул биринши компонентлердің қәсийетлерін бир материалға әйтеуір бириктириу болмай, соның менен бирге бул материаллар тек өзине тән қәсийетке ийе екені белгили болды. Бул қәсийетлерди матрица менен толықтырғыш арасындағы жабысқақты өзгертиу арқалы ретлестириуге болады (толықтырғышларды алмастыруу ямаса олардың муғдарын көбейтиу ямаса азайтиу арқалы). Композицион материаллардың қәсийетін жақсылауда толықтырғыш бөлекшеси өлшеми хәм формасы үлкен әхмийетке ийе. Композицион материалларды алыу методларының принципи материалдың төмендеги қәсийетлерін басқаруу киргизилген: бекемлик, майысқақтық, қайысқақтық, серпимлик, ыссыға шыдамлылық, желиниулик, дауыс сиңириушлик, электр өткізгишлик хәм басқада арнаулы қәсийетлери.

Композицион материаллар қәсийетлери өзгеріуі нызамлылығында суспензия структура пайда болыу нызамлығына көп ұқсаслық бар. Матрица менен толықтырғыш арасындағы жабысқақтық-композицион материалды алыудағы баслы шәрт. Жабысқақтық (адгезия) болмаса онда әйемги уақытлары пайдаланылған вариантқа алып келеді:

системадағы хәр бир компонент өзінше ҳарекет етеди. Жабысқақлық (адгезия) фазалар аралық шегарада тығыз сырт қатламның пайда болыў себебинен матрицаның қалыңлаўына алып келеди. Өз гезегинде ол жүктиң бир фазадан екинши фазаға өтиўине, нәтийжеде жуп еки фазаға бөлинеди.

Дисперс фаза бөлекшелеринен дүзилген кеңислик торында беккемлик қасийет тез жоқарылайды. Бөлекшелердиң формасы биргелки болмаса концентрациясы аз болсада кеңислик структурасы қәлиплеседи. Әссиресе бундай жағдайларда талшықлы толықтырғышлар нәтийжели болады. Олар арматуралаўшы компонент есабында қолланылады. Материалға түсетуғын механикалық жүктиң тийкарғы бөлимин толықтырғыштан дүзилген кеңислик торы өзінге қабыллайды, ал матрица бул жүкти бир бөлекшеден екинши бөлекшеге өткереди, егер ол толықтырғыштан жумсақ болса, онда ол амортизатор ролин атқарады.

Беккемлик, серпимлилик хәм басқада қасийетлекри, (кеңислик торының) сөзсиз толықтырғыш тәбиятына дисперслигине, бөлекшениң формасына байланыслы.

Қадағалаў сораўлары

1. Структураның беккемлиги қандай факторларға байланыслы?
 2. Не ушын Коагуляцион хәм Кристаллизацион структура делинеди? Неге тийкарланған.
 3. Коагуляцион структураның пайда болыўын түсиндириң?
 4. Конденсацион-кристаллизацион структураны қалай түсинесиз?
 5. Бул структуралардың пайда болыў механизмлерин түсиндирип бериң?
 6. Айырым қатты денелерде структура қалай пайда болады.
 7. Минерал байлаўшы затларда структураның пайда болыўы металлдикинен қалай ажыралады.
 8. Композицион материаллар туўралы айтып бериң?
- Матрица, толықтырғыш, жабысқақлық (адгезияны) ты түсиндириң?
9. Композицион материалларда структураның беккемлиги тийкарынан қайсы компонентке байланыслы.
 10. Толықтырғыштың ролин баянлап бериң?

Әдебиятлар:

1. Асаматдинов О. Маъруза матни.
2. Ахмедов К.С.,Рахимов.Х.Р. Коллоид химия. Т. 1992.
3. Воюцкий С.С. курс коллоидной химии. М.1985
4. Фролов Ю.Г. курс коллоидной химии. М.1989.